CRISTINA MANDRAVEL VALENTINA CHIOSA

METODE DE STUDIU ALE STRUCTURII MOLECULARE

Editura Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CRISTINA MANDRAVEL VALENTINA CHIOSA

METODE DE STUDIU ALE STRUCTURII MOLECULARE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2005

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenți științifici: Acad. Prof. dr. V. Em. SAHINI
Prof. dr. Mihaela HILLEBRAND

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREȘTI
COTA III 478992

511/05

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, Bucureşti – 050663; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura_unibuc@yahoo.com
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. Bucuresti
C20052788

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
MANDRAVEL, CRISTINA
Metode de studiu ale structurii moleculare / Cristina Mandravel, Valentina Chiosa – Bucureşti: Editura Universității din Bucureşti, 2005

Bibliografie
ISBN 973-737-011-2

I. Chiosa, Valentina

539.2(075.8)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PREFAȚĂ LA EDITIA I-A

Redactarea cursului "Metode de studiu ale structurii moleculare" s-a făcut în temeiul a patru ani de experimentare (în care s-au ținut 5 serii de prelegeri) a planului de învățământ adoptat în 1990. Această disciplină are ca obiectiv completarea și ridicarea la un nivel superior de înțelegere a cunoștințelor de structură moleculară, obținute la nivelul anului II de studenții seriei de Chimie Fizică 5 ani din Facultatea de Chimie a Universității din București.

Tratarea metodelor de studiu structural (teoretice și experimentale) se face dintr-un punct de vedere unitar aplicând teoria grupurilor de simetrie, cu exemplificare pe obiecte de studiu apartenente de chimia anorganică și organică deopotrivă. Dintre metodele teoretice s-au tratat și selectat pentru exemplificare în cadrul aplicațiilor practice pe calculator, numai modelele semiempirice de orbitali moleculari Huckel, Wheland și Del Re (cu excepția unei singure lucrări). Dintre metodele experimentale, adecvate studiului structurii moleculare pentru substanțe aflate în diverse stări de agregare, s-au discutat cu precădere bazele teoretice ale acelor metode care nu au putut fi cuprinse în programa de studiu a disciplinei Structură moleculară parcursă în semestrul IV la secția menționată, ca de exemplu: spectroscopia Mossbauer, difracția electronilor și difracția neutronilor și în anexa II spectrometria cu transformată Fourier (IR – TF).

O însușire distinctivă a prezentului material este calitatea de curs practic, în sensul că după fiecare capitol există posibilitatea de aplicare a cunoștințelor teoretice prin exemple și probleme propuse, sau prin introducerea lucrărilor practice afectate capitolului respectiv. Acestea sunt concepute toate într-un mod concis și sistematic în succesiunea : considerații teoretice, sarcina de lucru, mod de lucru. Având în vedere dotarea laboratoarelor moderne de spectroscopie moleculară cu spectrofotometre IR, UV – VIS cu calculator integrat (pe care vor lucra viitorii absolvenți) s-a dat o deosebită atenție introducerii unor lucrări de diferite complexități privind prelucrarea pe calculator a informației spectrale primare care se obține în prezent în laboratoarele catedrei.

În cazul a două lucrări practice, care decurg din cercetarea științifică recentă a colectivului de structură, am indicat bibliografia utilizată la finele referatului.

Într-o serie de trei lucrări practice s-a pus accent pe formarea abilității de a corobora rezultatele ce se pot obține prin diverse metode de studiu structural aplicate aceleiași substanțe.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Am considerat că studenţii din anii terminali trebuie să traducă liber din limba engleză şi să fie în stare să-şi extragă singuri informaţiile necesare pentru lucru dintr-un material disponibil (fără a mai da un referat de laborator clasic) în această limbă. Din acelaşi motiv am introdus în Anexa I tabelele de caractere ale grupurilor punctuale de simetrie şi diferitele tipuri de tabele de corelare pentru spectrele UV, VIS, IR, RMN, în engleză, precum şi un material privind principiul metodei de spectrometrie cu transformată Fourier, în franceză.

În cuprinsul lucrării s-au evidenţiat, prin nominalizare directă, lucrările care sunt redactate de alte cadre didactice din colectivul de structură, decât titularul cursului.

Doresc ca prezentul curs să fie util celor cărora le este destinat, rămânând recunoscătoare pentru observaţiile semnalate în vederea unei viitoare ediţii.

Autoarea

PREFAŢĂ LA EDIŢIA II-A

Disciplina METODE DE STUDIU ALE STRUCTURII MOLECULARE face parte din planul de învăţământ al masterului de ***Chimie fizică si radiochimie aplicată****, acreditat la Facultatea de Chimie a Universităţii din Bucureşti.*

Obiectivul urmărit în predare este ridicarea la un nivel superior de înţelegere a cunoştinţelor privind metodele de cercetare a structurii moleculare, introduse în primul ciclu de studiu (anul II).

Materialul reprezintă o revizie mult îmbunătăţită şi extinsă a cursului adresat studenţilor din anul V din secţia Chimie–Fizică, elaborat de primul dintre autori şi editat în 1996.

S-a menţinut aceeaşi tratare a metodelor de studiu structural dintr-un punct de vedere unitar, adică rezumând iniţial, apoi aplicând ***teoria grupurilor de simetrie*** *cu exemplificare pe obiecte de studiu apartenente, atât de chimia organică, cât şi de cea anorganică.*

În forma actuală, sunt extinse tratările metodelor spectroscopiei de RMN, cu referire specială la tehnicile avansate, spectroscopia Mossbauer, spectrometria de masă. Este nou introdusă o clasificare originală a metodelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

hibride (hyphenated techniques), utilizate frecvent în chimia structurală modernă şi o discuţie comparativă a performanţelor corespunzătoare diferitelor metode de spectroscopie moleculară. Este de menţionat că şef lucrări dr. Valentina Chiosa a beneficiat recent de un stagiu de cercetare postdoc la Universitatea din Maastricht-Olanda, lucrând în domeniul spectrometriei de masă cuplată cu GC şi HPLC pentru caracterizarea produselor farmaceutice, fapt care se reflectă, cu siguranţă, în calitatea expunerii acestor metode de studiu ale structurii moleculare.

De asemeni, s-a accentuat calitatea de ***curs practic*** *deoarece, după fiecare capitol, există posibilitatea de aplicare a noţiunilor nou introduse prin exemple şi probleme propuse, prin executarea lucrărilor practice aferente, concepute în mod unitar şi utilizarea adecvată a informaţiilor tabelate din ANEXE (majoritatea date direct în engleză, deoarece studenţii de la master trebuie să comunice liber în această limbă).*

Mulţumim referenţilor ştiinţifici: profesor dr. Mihaela Hillebrand şi Acad. V.Em. Sahini pentru observaţiile si solicitudinea arătate.

Deosebite mulţumiri şef lucrări dr. Ioana Stanculescu pentru ajutorul dat în verificarea şi tehnoredactarea lucrării.

Suntem de asemenea, profund îndatorate celor care prin sugestii si observaţii au contribuit la ridicarea calităţii acestei ediţii, în beneficiul viitorilor specialişti.

Decembrie 2004

Cristina Mandravel
Valentina Chiosa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

1.Introducere..... 4
2. Noţiuni fundamentale privind teoria grupurilor de simetrie (TGS) .. 12
2.1. Importanţa cunoaşterii simetriei moleculare..... 12
2.2. Proprietăţile grupurilor..... 13
2.2.1. Definiţii de bază şi observarea sistematică a simetriei moleculelor 13
2.2.2. Exerciţii propuse pentru aflarea elementelor de simetrie la molecule organice şi anorganice de diferite complexităţi..... 17
2.2.3. Reprezentarea matriciala a operatorilor de simetrie..... 18
2.2.4. Probleme propuse pentru exemplificarea reprezentării matriciale a operaţiilor de simetrie..... 21
2.2.5. Grupuri punctuale de simetrie..... 21
2.2.6. Procedeu practic si algoritm aferent pentru determinarea grupului punctual de simetrie..... 25
2.2.7. Probleme rezolvate si propuse pentru determinarea grupului de simetrie al unei molecule..... 27
2.3. Reprezentările grupurilor..... 28
2.3.1. Reprezentări reductibile si ireductibile..... 30
2.3.2. Proprietăţile reprezentărilor ireductibile..... 30
2.3.3. Descompunerea unei reprezentări reductibile..... 33
2.3.4. Baza unei reprezentări ireductibile..... 34
2.3.5. Tabele de caractere..... 35
2.3.6. Probleme propuse pentru exemplificarea descompunerii reprezentărilor reductibile în reprezentări ireductibile..... 36
3. Aplicaţii ale teoriei grupurilor în dezvoltarea metodelor teoretice de studiu structural 37
3.1. Aplicaţii ale teoriei grupurilor în chimia cuantică 37
3.1.1. Orbitale atomice ca baze ale reprezentărilor ireductibile..... 37
3.1.2. Orbitale moleculare ca baze ale reprezentărilor ireductibile .. 38
3.1.3. Produsul direct 39
3.1.4. Scheme de hibridizare pentru legăturile σ..... 41
3.1.5. Aspecte de simetrie ale MOM în aproximaţia LCAOMO la molecule cu legături σ şi π delocalizate..... 49
3.1.6. Probleme rezolvate şi probleme propuse 54
3.1.7. Metoda DelRe 59

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. **Aplicaţii ale teoriei grupurilor şi simetriei moleculare în interpretarea rezultatelor metodelor experimentale de studiu structural** 62
4.1. Bazele teoretice ale spectroscopiei moleculare..... 62
4.1.1. Clasificarea metodelor spectroscopiei moleculare..... 62
4.1.2. Aplicaţii ale TGS în descrierea spectrelor de vibraţie ale moleculelor poliatomice..... 64
4.1.3. Aplicaţii ale TGS în descrierea spectrelor electronice..... 77
4.1.4. Activitatea optică în relaţie cu TGS..... 91
4.1.5. Metode RMN avansate (capitol redactat de dr. Ioana Stănculescu) 101
4.1.6. Spectroscopia de rezonanţă nucleară de cuadrupol (RNQ)... 114
4.1.7. Spectroscopia Mossbauer..... 117
4.1.8. Spectrometria de masă..... 127
4.1.9. Metode hibride de studiu structural..... 148
4.2. Lucrări practice..... 153
4.2.1. Caracteristicile spectrometrelor IR dispersive 153
4.2.2. Prepararea probelor în spectrometria de IR (lucrare redactată de dr. Ioana Stănculescu) 155
4.2.3. Utilizarea calculatorului în spectroscopia de IR 158
4.2.4. Interfaţarea spectrofotometrului IR-75 161
4.2.5. Interpretarea spectrelor IR folosind programul EXP'AIR, versiunea V.2.0..... 163
4.2.6. Utilizarea spectrului IR pentru urmărirea efectelor iradierii γ asupra unor pentozani 166
4.2.7. Studiul fotolizei unor compuşi α-dicarbonilici din matrice criogenică prin spectrometrie IR-TF şi modelare moleculară (lucrare iniţiată de dr. Ileana Mincu şi redactată de dr Ioana Stănculescu) 171
4.2.8. Rezolvarea spectrelor de absorbţie. Aplicaţie la studiul autoasocierii colesterolului în solvenţi cloruraţi (lucrarea redactată de dr. Cristiana Popescu şi dr. Ioana Stănculescu)..... 184
4.2.9. Determinarea structurii moleculare (I) 191
4.2.10. Studiul regularităţilor privind activitatea optică. Aplicaţii la aminoacizi..... 193
4.2.11. Aplicarea unor modele teoretice pentru explicarea activităţii optice 199
4.2.12. Determinarea structurii moleculare (II) 201
5. **Metode de studiu structural bazate pe studiul fenomenelor de difracţie** 204
5.1. Difracţia razelor X 204
5.2. Difracţia electronilor 206

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3. Difracţia neutronilor 208
5.4. Importanţa metodelor de difracţie pentru caracterizarea configuraţiei geometrice a moleculelor 208
5.5. Lucrare practică: Determinarea caracteristicii roentgenografice a unei substanţe organice 210
Bibliografie..... 215
ANEXA I. Acronyms used in spectroscopy 216
ANEXA II. Different tables 218
Character Tables 218
Table A_1 Infrared absorption –structure correlations 228
Table A_2 αβ-unsaturated aldehydes and ketones π-π* transitions 233
Table A_3 Conjugated dienes π-π* transitions 233
Table A_4 Proton Chemical shifts 234
Table A_5 Proton –proton coupling constants 238
Table A_6 ^{1}H Chemical –Shift Values (ppm) for Some Common NMR Solvents 239
Table A_7 Calculation of C13 Chemical Shifts 240
Table A_8 ^{13}C Coupling Constants 241
Table A_9 Precise masses and isotopic abundance ratios 242
Table A_{10} Nomograma Bragg: θ-sin θ 247
Table A_{11} Common fragment ions under mass 105 252
ANEXA III. A Handy – Dandy Guide to Mass Fragmentation Patterns ... 255

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. INTRODUCERE

Structura moleculară este una din cele trei metode ale chimiei fizice alături de *termodinamică* şi *cinetică* (metode preluate din fizică, adaptate şi dezvoltate pentru descrierea fenomenelor fizice). Esenţa celor trei metode poate fi cuprinsă în trei întrebări:

a) Cum este alcătuită substanţa? (demers structural)

b) Dacă este posibilă reacţia între două substanţe şi ce cantitate de energie implică ? (demers termodinamic)

c) Cu ce viteză se desfăşoară reacţia în diverse condiţii ? (demers cinetic)

Mulţi recunosc o importanţă pur cognitivă primei metode – structurii moleculare – (în timp ce termodinamica şi cinetica au evidente aplicaţii în economie), care ar satisface doar interesul de cunoaştere al unor specialişti şi faptul că este un domeniu pasibil de multe interpretări filozofice ale rezultatelor obţinute. Dezideratele specialistului în acest domeniu sunt, de fapt, elucidarea naturii legăturilor chimice între atomii constituenţi ai moleculei, a interacţiunilor reciproce şi stabilirea relaţiei între o anumită structură existentă la nivel *submicroscopic* (definită prin funcţia de model structural conţinând parametrul p, proprie moleculei izolate F(p)) şi proprietăţile *macroscopice* ale substanţei P, studiate adesea în stare condensată. Aceste afirmaţii se pot exprima prin relaţia:

$$F(p) \longleftarrow\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\longrightarrow P$$

Structura moleculară oferă un câmp de cercetare vast şi fascinant pentru că dă motivaţia prezenţei unor proprietăţi diferite la substanţe care au aceeaşi masă moleculară M şi compoziţie chimică, dar diferă din punct de vedere al structurii.

De exemplu, cei doi *enantiomeri* L (levo) şi D (dextro) ai adrenalinei au activitate farmacologică exact opusă : unul producând contracţia, altul dilatarea vaselor sangvine astfel că valorile raportului L/D letal sunt : 19 (pisică), 20 (om), 35 (câine), 50 (iepure). Rezultă necesitatea de a cunoaşte *configuraţia absolută* a unei molecule şi, în cazul preparatelor farmaceutice care conţin substanţe optic – active, trebuie să cunoaştem *puritatea enantiomeră* a preparatului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cunoaşterea structurii moleculare implică interese economice pe termen lung deoarece cercetările de structură permit :

a) direcţionarea metodelor de sinteză pentru obţinerea de produşi cu un spectru de proprietăţi dorite

b) introducerea criteriilor de puritate structurală pentru controlul analitic în producţia de hormoni, vitamine

c) luarea unei decizii juste de introducere în fabricaţie dintr-o gamă de produse posibile (cu aceeaşi utilizare) numai a produselor cu structuri *biodegradabile* (care solicită mai puţin mediul ambiant).

Studiul structurii moleculare necesită coroborarea rezultatelor unor metode *experimentale* (fizice, fizico-chimice, biochimice) cu metodele *teoretice* de calcul ale chimiei cuantice şi mecanicii moleculare.

Informaţia căutată de cel care urmăreşte un studiu structural se referă la *parametrii geometrici* ai moleculelor (lungimea legăturilor, unghiul dintre legături, forma moleculei, configurată prin distribuţia în spaţiu a atomilor, radicalilor moleculei) şi la *parametrii energetici* (tăria legăturilor, polarizabilitatea şi susceptibilitatea magnetică care depind în esenţă de distribuţia norului electronic molecular).

Metodele fizice de studiu structural pot fi clasificate conform schemei sinoptice 1 în funcţie de o serie de criterii. Criteriul principal este adecvarea metodelor pentru studiul structural al substanţelor aflate în diverse stări de agregare. Apoi se deosebesc metode *selective* şi *neselective (nespecifice)*. Metodele selective pot fi de înaltă rezoluţie sau de rezoluţie joasă. De asemeni în schema 1 sunt specificate printr-un număr crescător de asteriscuri metodele care se referă la clase cu număr redus de compuşi, ori sunt foarte costisitoare din punct de vedere al consumului de materiale şi timp de lucru. Reiese de asemeni faptul că o metodă selectivă poate fi de înaltă rezoluţie în cazul studiului substanţei într-o anumită stare de agregare şi de joasă rezoluţie în cazul altei stări de agregare. Multe din aceste metode fizice se caracterizează azi printr-o mare precizie. Astfel, difractometrele de raze X moderne permit determinarea distanţelor cu o precizie de 0,001 Å.

Este firească observaţia că precizia de determinare a structurii moleculare a unei substanţe creşte dacă folosim un număr mare de metode experimentale selective sau dacă, coroborăm cu grijă rezultatele metodelor neselective cu cele ale metodelor selective.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Schema 1. Clasificarea metodelor experimentale de studiu structural [9]

Starea de agregare / **Tipul metodei**	Starea solidă	Starea lichidă	Starea gazoasă
Metode selective de înaltă rezoluţie	Difracţia razelor X Microscopie electronică Spectrometrie IR (FTIR) Spectrometrie Mossbauer* Spectrometrie RNQ*	Difracţia neutronilor Spectrometrie IR** (FTIR) Spectrometrie Raman Utilizarea trasorilor radioactivi*** Spectroscopie de fluorescenţă* , UV Spectrometrie RES, RMN Dicroism circular*	Difracţia electronilor Spectrometrie IR* (FTIR) Spectrometrie de masă
Metode selective de joasă rezoluţie	Spectrometrie RMN Spectrometrie RES Spectroscopie electronică (de reflexie) Spectre de radiotermo-luminiscenţă (RTL)***		Spectrometrie RMN Spectrometrie RES
Metode nespecifice (înregistrează efectul global)	Conductivitate electrică Absorbţia N_2, sau a NH_3 lichid Activitate optică*	Refracţie moleculară Parachor Vâscozitate Activitate optică* Conductivitate electrică	Conductivitate electrică Conductivitate termică Vâscozitate

***Metode aplicabile pentru clase de substanţe relativ restrânse**

****Tehnici speciale limitate din punct de vedere economic**

*****Detecţie rapidă, dar posibilităţi de marcare relativ limitate şi costisitoare**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

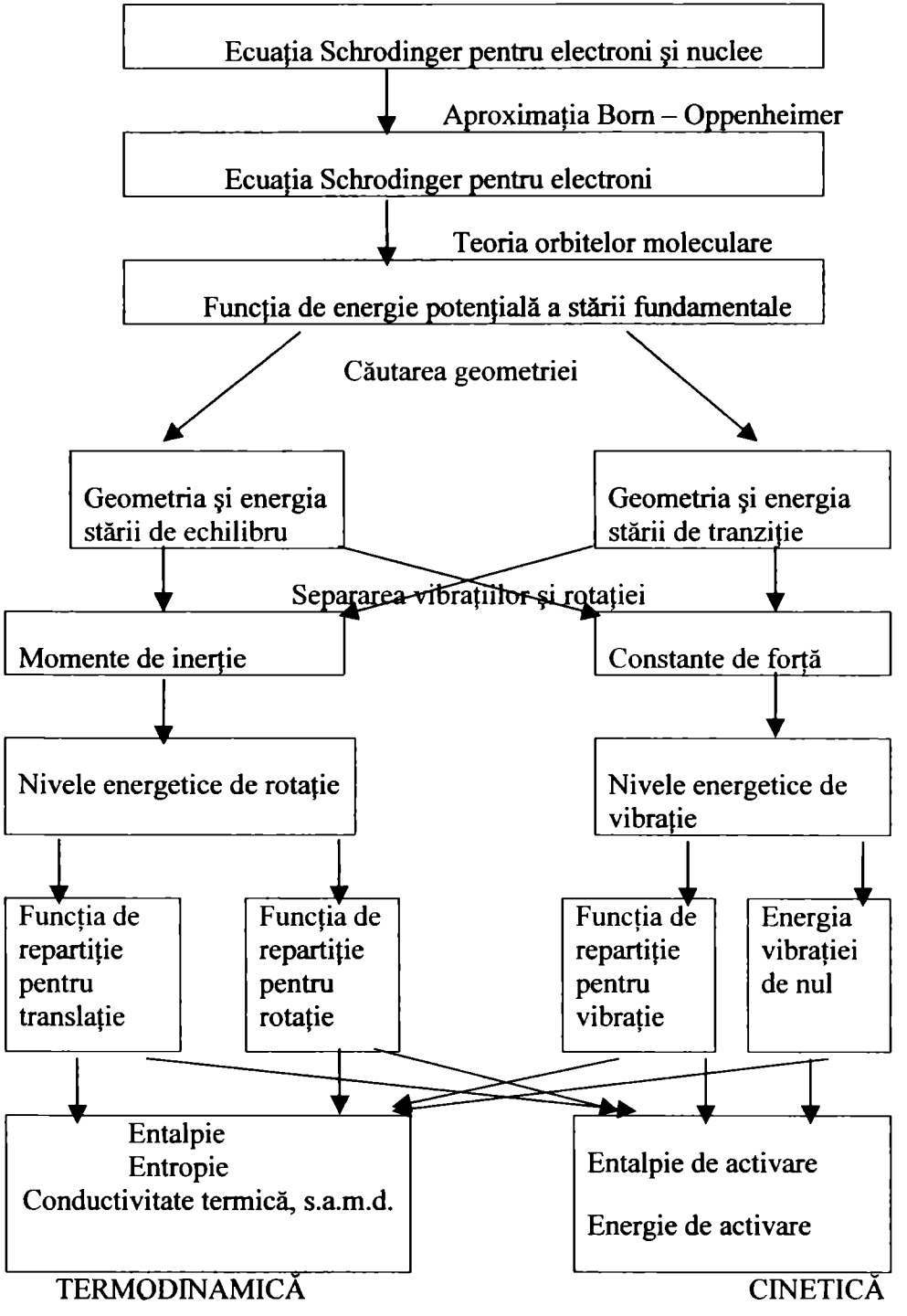
În ceea ce priveşte metodele teoretice ale chimiei cuantice, acestea permit pe baza unor concepte şi reprezentări fizice şi matematice să estimăm orice proprietăţi ale substanţei. Realizarea acestei sarcini uriaşe necesită elaborarea unor metode de calcul şi utilizarea unor tehnici de calcul adecvate. Deoarece rezolvarea exactă a ecuaţiei lui Schrodinger nu este posibilă pentru sisteme atomice/moleculare, au apărut teorii ale legăturii chimice bazate pe diverse aproximaţii [1]. Cele mai importante sunt specificate ca denumire, prescurtare în limba româna, menţionându-se anul primei lucrări şi numele cercetătorilor care le-au iniţiat, după cum urmează :

- Metoda legăturilor de valenţa (MLV) –1927, Heitler şi London
- Metoda electronilor liberi (MEL) 1930, Kuhn
- Teoria câmpului cristalin (TCC) –1929, Bethe, Van Vlech
- Teoria câmpului de liganzi (TCL) –1950, Orgel, Iorgensen, Balhausen
- Metoda orbitalilor moleculari (MOM) – 1929, Lennard – Jones, Mulliken, Hund.

Toate aceste teorii au apărut aproape concomitent, s-au dezvoltat enorm în diverse variante şi coexistă practic. Totuşi se poate observa că în ultimii 60 de ani înclinaţia cercetătorilor pentru MOM a început să precumpănească din cauza că ea include cele mai generale reprezentări fizice despre structura electronică a moleculelor, utilizează aparatul matematic cel mai comod pentru conducerea calculului pe computer, fiind adecvată în principiu pentru descrierea unei mari varietăţi de structuri chimice. Astfel, metodele semiempirice ale MOM au fost utilizate pentru studiul proprietăţilor şi reactivităţii moleculelor destul de mari, interesante pentru chimia organică, chimia compuşilor macromoleculari, biochimie. Chiar dacă rezultatele chimiei cuantice nu concură cu precizia actuală a metodelor experimentale, este evidentă economia de materiale, de timp de experiment pe care o presupun. Vom schiţa aplicarea metodelor semiempirice de OM pentru studiul proprietăţilor termodinamice şi cinetice din date structurale. Proprietăţile macroscopice ale substanţei pot fi calculate conform schemei 2, preluată din [1].

În această schemă pentru fiecare nivel corespunde un rezultat intermediar al calculelor, iar săgeţile care unesc nivelele corespund unor presupuneri simplificatoare, sau unei metode de obţinere a rezultatului. Este necesar să se aprecieze aplicabilitatea diverselor aproximaţii în cazul fiecărui sistem concret de studiu. De exemplu, prezenţa degenerării electronice în starea fundamentală a moleculei necesită verificarea aproximaţiei Born–Oppenheimer. *Etapa principală a schemei 2 este calculul dependenţei energiei potenţiale a stării fundamentale de geometria ei.* Precizia de calcul în această etapă este determinantă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



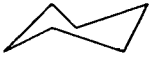
Schema 2. Aplicarea MOM pentru calculul proprietăților termodinamice și cinetice ale gazelor ideale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece geometria experimentală a moleculei corespunde minimului curbei de energie potențială, sau este în apropierea lui, principala măsură a preciziei suprafeței potențiale este gradul de corespondență al minimului calculat cu geometria experimentală. În partea dreaptă a schemei 2 este figurată aplicarea teoriei stării de tranziție pentru calculul parametrilor macroscopici cinetici. Concordanța între experiment și teorie se reflectă în tabelul 1.

Reiese pentru molecule mici (până la linia întreruptă) că valoarea calculată teoretic este mai mare decât cea determinată experimental, pe urmă este valabilă situația inversă, pe măsură ce crește complexitatea moleculei [1].

Tabel 1. **Compararea datelor experimentale și calculate pentru energia de nul**

Molecula	$E_{v=o}$ (Kcal)		Molecula	$E_{v=o}$(Kcal)	
	Exp.	Calc.*		Exp.	Calc.*
H_2	6,3	14	$H_2C=CHCH_2CH_3$	66,1	64
CH_4	27	30		67,3	64
C_2H_2	16	18	C_4H_{10}	80,6	78
C_2H_6	30,9	32	izo C_4H_{10}	80,2	78
- -					
CH_3-C=C	45,3	46		86,0	80
$H_2C=C=CH_2$	33,8	34	C_5H_{12}	98,5	94
	33,4	34	izo C_5H_{12}	96,8	94
C_3H_6	34,2	34		61,1	54
	48,5	48		104,5	
C_3H_8	49.4	48	nC_6H_{14}	116,2	110

*calculată cu $\varepsilon_{v=o}=\sum_j \frac{1}{2} h \upsilon_i$, unde υ_i – frecvența determinată din spectrul de vibrație.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mecanica moleculară (MM) sau metoda câmpului de forţă este o altă metodă teoretică de cercetare a structurii care se poate utiliza în interrelaţie cu metodele şi tehnicile experimentale: cristalografia de raze X, spectroscopia IR, RMN. Se poate obţine structura în trei dimensiuni a moleculei şi apoi o serie de proprietăţi care pot fi corelate cu proprietăţile fizico-chimice. Pentru aplicarea ei sunt necesare computere şi programe de calcul.

Cele două metode teoretice MOM şi MM diferă prin fundamentele de calcul, domeniul de aplicaţie, proprietăţile pe care încearcă să le reproducă şi prin resursele materiale pe care le implică [10].

Tehnicile de simulare au devenit un instrument important în analiza proprietăţilor şi comportării biomoleculelor, fiind foarte folosite în prezent în cercetarea pentru obţinerea de noi medicamente, deoarece pot oferi informaţii complementare datelor experimentale.

Mecanica moleculară se bazează pe rezolvarea ecuaţiei Newton, pentru atomi [10]:

$$F_i(t) = m_i a_i(t) = m_i \frac{\partial^2 r_i(t)}{\partial t^2}$$

unde: $F_i(t)$ - forţa pe atomul i (i = 1, 2 ...N) la timpul t

$a_i(t)$ - acceleraţia

$r_i(t)$ - distanţa.

Forţa pe atomul i se calculează ca gradientul negativ al funcţiei de energie potenţială:

$$F_i = -\frac{\partial E(r_1, r_2, ..., r_N)}{\partial r}$$

Atomii sunt reprezentaţi ca sfere iar legăturile chimice sunt considerate resorturi. MM este o metodă empirică bazată pe utilizarea câmpului de forţă. Câmpul de forţă este o aproximare a suprafeţei de energie potenţială, care utilizează o combinaţie de *coordonate interne* (lungimi de legătură, unghiuri de legătură, torsiune) şi *distanţe interatomice* (pentru a exprima interacţiunile neliante - van der Waals şi electrostatice - dintre atomi) pentru a descrie partea scalară a suprafeţei de energie potenţială. Energia potenţială a unei molecule este dată de:

$$E_{pot} = E_l + E_\theta + E_\tau + E_{vdw} + E_{el} + ...$$

unde : E_l - energia legăturii (bonding)

E_θ - energia deformării unghiurilor de valenţă (bending)

E_τ - energia datorată torsiunii

E_{vdW} - energia tip van de Waals

E_{el} - energie electrostatică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deşi mecanica moleculară nu poate reproduce proprietăţile electronice ca metodele chimiei cuantice, în prezent este folosită cu deosebit succes pentru descrierea sistemelor macromoleculare.

Câmpurile de forţă cele mai utilizate în mecanica moleculară sunt:

- MM2/MM3 pentru molecule organice mici sau mijlocii (câteva sute de atomi);
- AMBER pentru proteine, acizi nucleici ;
- OPLS similar cu AMBER, dar care permite o tratare mai bună a interacţiilor neliante.

Metodele utilizate pentru explorarea suprafeţei de energie potenţială sunt : minimizarea energiei, analiza conformaţională şi dinamica moleculară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. NOȚIUNI FUNDAMENTALE PRIVIND TEORIA GRUPURILOR DE SIMETRIE (TGS)

2.1. Importanța cunoașterii simetriei moleculare

Pentru înțelegerea structurii moleculare chimistul trebuie să posede conceptele chimiei cuantice despre hibridizare, orbitale atomice şi moleculare, tăria câmpului de ligand etc., să înțeleagă bazele teoretice ale metodelor fizice, utile în determinările de structură moleculară, printre care nominalizăm în primul rând spectroscopia electronică şi de vibrație, spectroscopia de rezonanță electronică paramagnetică, difracția razelor X.

Cunoașterea proprietăților de simetrie ale moleculelor simplifică enorm problemele asociate atât cu calculele de chimie cuantică, cât şi cu interpretarea rezultatelor determinărilor de structură, prin metode fizice, chimice şi biochimice [2].

Această ultimă afirmație se bazează pe următoarele considerații:

- Setul de orbitale moleculare care dau posibilitatea descrierii în final a proprietăților electronice şi energetice ale moleculei poate fi construit din orbitale atomice ale atomilor constituenți prin luarea în considerare numai a simetriei moleculei.

De aici, rezultă şi care orbitale moleculare sunt degenerate, degenerarea fiind asociată cu simetria. Considerentele bazate pe simetria moleculară nu pot furniza valorile cantitative ale energiei orbitalelor moleculare, dar se poate uşor obține diagrama calitativă a nivelelor de energie corespunzătoare, prin luarea în considerare a tipurilor de orbitale atomice cuprinse în orbitala moleculară.

- Proprietățile optice ale ionilor metalelor tranziționale sunt dependente de înconjurarea lor: Co(II) este roz în soluție apoasă $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ şi albastru în soluție clorhidrică $[CoCl_4]^{2-}$. Aceasta este consecința scindării diferite a orbitalelor d ale cobaltului divalent în cele două câmpuri de ligand cu simetrie de tip octaedric O_h, respectiv tetraedric T_d (ionul liber aflat în câmp sferic având orbitale d degenerate). Considerentele de simetrie permit justificarea scindării, a numărului final de orbitale degenerate şi, de aici, a proprietăților optice şi magnetice ale ionilor complecşi.

- Spectrul de vibrație – o amprentă eficace în determinările de structură moleculară – poate fi interpretat pe baza cunoașterii simetriei moleculare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Proprietăţile de simetrie permit calculul rapid al numărului de vibraţii de diferite tipuri de simetrie şi a activităţii lor în cele două tehnici principale (şi complementare) ale spectroscopiei de vibraţie: spectroscopia de IR şi spectroscopia Raman. Regulile de selecţie aferente sunt consecinţa simetriei.

- Spectrul RMN, o altă proprietate definitorie a moleculelor ce conţin specii atomice magnetic – active, poate fi înţeles pe baza considerentelor de simetrie care permit recunoaşterea atomilor echivalenţi din punct de vedere magnetic.

Metodele matematice utilizate pentru rezolvarea problemelor de simetrie sunt cunoscute ca *teoria grupurilor de simetrie*. Principiile acesteia, rezultate printr-un mare efort de abstractizare, au foarte multe aplicaţii şi se referă la: proprietăţile grupurilor, reprezentările ireductibile şi caracterele acestor reprezentări.

2.2 Proprietăţile grupurilor

2.2.1. *Definiţii de bază şi observarea sistematică a simetriei moleculelor*

Grupul este o colecţie de elemente corelate prin anumite reguli. În sensul utilităţii pentru chimie al acestei noţiuni se înţelege că grupul este format dintr-un şir de operaţii de simetrie care pot fi efectuate asupra moleculelor. Moleculele asimilate cu nişte corpuri geometrice sunt mişcate. Dacă molecula supusă operaţiei de simetrie, ajunge într-o poziţie care nu poate fi distinsă (în ceea ce priveşte înconjurarea şi energia) de poziţia iniţială se spune că cele două configuraţii sunt *echivalente*. Dacă pentru o moleculă există cel puţin două configuraţii echivalente, molecula posedă *elemente de simetrie*.

Trecerea între două configuraţii echivalente constituie *operaţia de simetrie*. În specificarea simetriei moleculare, sunt patru tipuri de elemente şi operaţii de simetrie conform tabelului 2. Din examinarea acestui tabel reiese că elementul de simetrie poate fi o cantitate geometrică (punct, dreaptă, plan) faţă de care se efectuează operaţia de simetrie. Elementele de simetrie şi operaţiile de simetrie corespunzătoare se notează cu aceleaşi simboluri. Noţiunile de bază se vor analiza într-o ordine coincidentă cu cea din tabel.

Planul de simetrie şi operaţia de reflectare

Se aplică sistemul de coordonate cartezian unei molecule astfel că planul este definit de intersecţia a doua axe (ox şi oy) şi este perpendicular pe a treia (oz). Poziţia fiecărui atom din moleculă poate fi specificată în acest sistem de coordonate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Presupunem coordonatele inițiale ale unui atom x_i, y_i, z_i. Dacă se execută operația de reflectare (oglindire) coordonatele atomului la trecerea în poziția echivalentă vor fi x_i,y_i, – z_i. Prin oglindire atomii așezați în planul de simetrie nu sunt deplasați. Rezultă că orice moleculă coplanară are cel puțin un plan de simetrie. Operația de simetrie, ca și planul de simetrie se notează cu simbolul σ (acesta poate fi prevăzut cu indicele inferior v, de la vertical, sau h, de la orizontal, d, de la diedru).

Tabel 2. **Elemente si operații de simetrie**

Elementul de simetrie	Operația de simetrie	Notația
1. Planul	Reflectarea în plan	σ_v, σ_h, σ_d
2. Centrul de simetrie	Inversia prin centrul de simetrie	i
3. Axa proprie	Rotația în jurul axei	C_n
4. Axa improprie	Repetiția secvenței: rotație urmată de reflecție în planul perpendicular pe axa de rotație	S_n

$$S_n = C_n \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_n$$

Există o restricție privind numărul de atomi de același tip dintr-o moleculă în relație cu planul de simetrie. Dacă molecula are un plan de simetrie numărul atomilor de același tip, care sunt așezați în afara planului, trebuie să fie par.

Aplicarea consecutivă a operației de reflectare de două ori aduce molecula într-o stare identică cu cea inițială $\sigma^2 = E$. Orice combinație de operații de simetrie care aduc molecula într-o configurație identică cu cea inițială corespunde operației de identitate, notată cu simbolul E.

Atunci rezultă $\sigma^n = E$ când n este par

$\sigma^n = \sigma$ când n este impar

Deci, notația σ^n indică aplicarea de n ori a operației de reflectare. Dacă se examinează moleculele poliatomice din punct de vedere al existenței planelor de simetrie se constată că majoritatea moleculelor mici se situează între două extreme : într-o clasă extremă sunt moleculele care nu au plan de simetrie, adică sunt neplanare, și conțin atomi de diferite specii în număr impar. De exemplu: FCISO; într-o altă extremă sunt moleculele care posedă un număr infinit de plane de simetrie (moleculele liniare) – pentru acestea orice plan conținând axa moleculei este un plan de simetrie.

Centrul de inversiune sau de simetrie

Dacă o moleculă poate trece într-o configurație echivalentă prin schimbarea coordonatelor de la (x, y, z) la (-x-y-z) ale n-l atomi (un atom fiind

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

situat în centrul de inversiune), atunci ea posedă centru de simetrie sau de inversiune. Operaţia respectivă se numeşte inversiune şi se notează cu i. Sunt valabile următoarele identităţi :

$$i^2 = E \qquad \text{sau} \qquad i^{2n} = E \qquad i^{2n+1} = i$$

Deci, centrul de inversiune generează o singură operaţie diferită de identitate. Numai un singur atom poate fi centru de inversiune în moleculă, toţi ceilalţi trebuie să fie în perechi; fiecare tip de atom trebuie să aibă o dublură în raport cu care se inversează.

Axe proprii (ciclice) şi rotaţii proprii

Dacă molecula se roteşte în jurul unei axe cu un unghi egal cu $2\pi/n$ ajungând într-o configuraţie echivalentă, axa de rotaţie se numeşte axa proprie sau axa ciclică de ordinul n. Axa şi operaţia corespunzătoare se simbolizează prin C_n

$$C_n^n = E$$

Axa C_n generează n operaţii, n-1 sunt diferite de operaţia de identitate. Numărul atomilor aflaţi pe axă nu este supus la nici o restricţie (aceşti atomi nu se deplasează la rotaţie), dar numărul atomilor de aceeaşi specie care nu se află pe axă trebuie să fie multiplu întreg de n.

$$C_{k \cdot n}^{k \cdot m} = C_n^m$$

Se observă reducerea ordinului axei de rotaţie când n şi m au un divizor comun.

Moleculele mici au una, sau un număr redus de axe de simetrie, cu ordine joase.

Axe improprii şi rotaţii improprii

O rotaţie improprie este o operaţie de simetrie compusă dintr-o rotaţie proprie C_n urmată de o oglindire în planul perpendicular pe C_n şi se simbolizează prin S_n. Important este că S_n poate exista când C_n şi σ perpendicular nu există separat. Axa S_n coliniară cu Z poate fi definită astfel :

$$S_n = C_n \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_n$$

Comutativitatea operaţiilor σ_h şi C_n la înmulţire poate fi demonstrată în figura 1 pentru operaţia S_6, în cazul moleculei de etan, în conformaţia cea mai stabilă (intercalată), reprezentată schematic prin două triunghiuri echilaterale aşezate paralel, rotite unul faţă de altul cu un unghi θ de $2\pi/6$. Legătura C-C defineşte o axă C_3, dar nu C_6. De asemeni, nu există un plan de simetrie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

perpendicular la axa C_3. Există, însă, operația S_6, după cum rezultă din figura 1. Configurațiile II și III sunt echivalente, fiecare fiind neechivalentă cu configurația I, combinația lui σ_h și C_6 duce la configurația IV, echivalentă cu I și este operația S_6. Configurațiile II și III nu sunt echivalente cu configurațiile I și IV, deși, nici σ_h, nici C_6 nu sunt elemente de simetrie ale moleculei. Rezultă că $\sigma_h C_n = C_n \sigma_h$.

Numărul operațiilor distincte $S^m{}_n$ depinde de paritatea lui n [2]

- Pentru n par sunt generate n operații distincte :

De exemplu, pentru S_6:

$$S_6^1 = S_6 ; \quad S_6^2 = C_6^2 \sigma_h^2 = C_3; \quad S_6^3 = C_6^3 \sigma_h^3 = C_2 \sigma_h = S_2 = i$$
$$S_6^4 = C_6^4 \sigma_6^4 = C_3^2; \quad S_6^5 = C_6^5 \sigma_h^5 = C_6^5 \sigma_h = S_6^5; \quad S_6^6 \sigma_h^6 = E$$

Deci, printre operațiile generate de S_6 găsim C_3, C_3^2, E, adică toate operațiile generate de C_3 (în cazul general, operațiile generate de $C_{n/2}$).

- Pentru n impar sunt generate 2n operații distincte:

$$S_n = C_n^n \sigma_h^n = E \sigma_h^n = \sigma_h.$$

În general, dacă molecula are o axă C_n și un plan perpendicular pe aceasta, va avea și o axă improprie S_n.

De exemplu: pentru S_5:

$$S_5^1 = S_5 ; \quad S_5^2 = C_5^2 \cdot \sigma_h^2 = C_5^2; \quad S_5^3 = C_5^3 \sigma_h^3 = C_5^3 \cdot \sigma_h = S_5^3$$
$$S_5^4 = C_5^4 \sigma_h^4 = C_5^4$$
$$S_5^5 = C_5^5 \sigma_h^5 = \sigma_h; \quad S_5^6 = C_5^6 \sigma_h^6 = C_5^6; \quad S_5^7 \cdot \sigma_h^7 = C_5^7 \cdot \sigma_h = S_5^7.$$
$$S_5^8 = C_5^8 \sigma_h^8 = C_5^8; \quad C_5^9 = C_5^9 \sigma_h^9 = C_5^9 \sigma_h = S_5^9; \quad S_5^{10} = C_5^{10} \cdot \sigma_h^{10} = E$$

Deci, în total 10 operații .

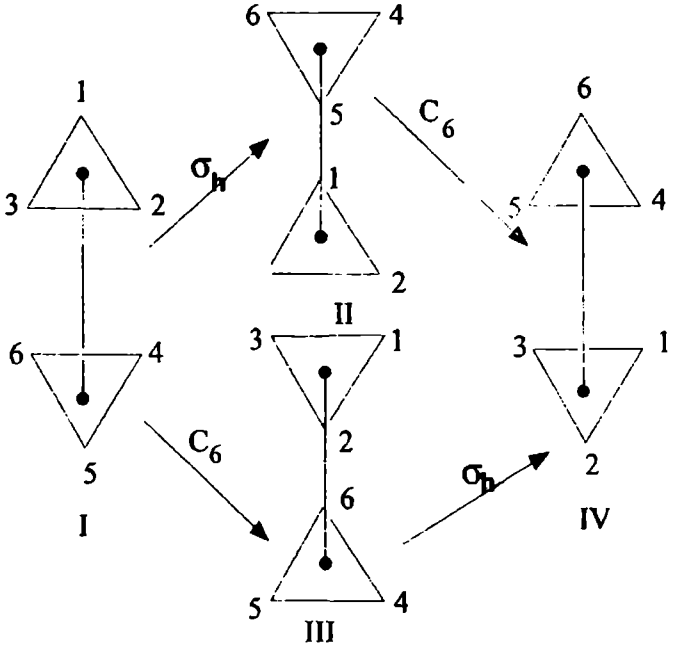


Fig.1. Reprezentarea operației S_6 la etan: I echivalent cu IV, II echivalent cu III.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.2.2. *Exerciţii propuse pentru aflarea elementelor de simetrie la molecule organice şi anorganice de diferite complexităţi*

1. Să se observe planele de simetrie la moleculele A_2B-neliniare: H_2O, D_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te

2. Să se observe şi descrie planele de simetrie la moleculele: F_2SO, Cl_2SO.

3. Să se observe şi descrie planele de simetrie în moleculele : CH_2Cl_2, CH_2F_2.

4. Să se observe şi descrie planele de simetrie din molecule piramidale de tipul AB_3 : NH_3, ND_3, PF_3, PCl_3.

5. Să se observe şi descrie planele de simetrie în moleculele: $CHCl_3$, $CDCl_3$.

6. Să se observe planele de simetrie din moleculele de tipul AB_3 : BCl_3, CO_3^{-2}, NO_3^- (planare).

7. Să se observe şi să se descrie planele de simetrie din ionii complecşi plani de tipul AB_4 : $PtCl_4^{-2}$, $AuCl_4^-$.

8. Să se observe şi să se descrie planele de simetrie din moleculele CH_4, CCl_4 de forma unui tetraedru regulat.

9. În molecula de C_6H_6, cu configuraţia plan-hexagonală, să se scrie planele de simetrie.

10. În molecula octaedru regulat – SF_6 – să se figureze planele de simetrie în raport cu care se pot efectua operaţii de oglindire.

11. Să se indice centrul de inversiune în moleculele liniare de tip AB_2 (CO_2), plan-pătrate de tip AB_4 $[PtCl_4]^{-2}$, octaedrice de tip AB_6 (SF_6) şi plan-hexagonale de tip A_6B_6 (C_6H_6, C_6Cl_6).

12. Să se observe axele de simetrie de diferite ordine caracteristice moleculelor : H_2O, D_2O, CH_2Cl_2.

13. Să se observe axele de simetrie din molecule plane de tip AB_3 (BCl_3, CO_3^{-2}, NO_3^-) şi în moleculele piramidale de tip AB_3 (NH_3, ND_3).

14. Să se observe axele de simetrie de diferite ordine, la moleculele plane de tipul general AB_4 : $[PtCl_4]^{-2}$ $[AuCl_4]^-$.

15. Să se observe axele de simetrie proprii şi improprii la moleculele AB_6 (SF_6).

16. Să se observe axele de simetrie proprii şi improprii de diferite ordine de moleculele plane : C_6H_6, $C_5H^-_5$ (anionul ciclopentadienil) si $C_7H^+_7$ (ionul de tropilium).

BIBLIOTECA CENTRALA UNIVERSITARA

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.2.3. *Reprezentarea matricială a operatorilor de simetrie*

Din punct de vedere matematic, la fiecare operaţie de simetrie putem ataşa un operator. Operatorii de simetrie acţionează asupra funcţiilor care dau poziţia atomilor în spaţiu şi aplicarea lor echivalează cu o transformare de coordonate. În cazul operaţiilor de simetrie, originea sistemului de coordonate rămâne pe loc.

Fie punctul P(xyz) care la aplicarea operaţiei de simetrie trece în P'(x'y'z'). Folosind vectorii unitari, coliniari cu axele de coordonate drept bază a unei reprezentări matriciale, vectorii P şi P' pot fi exprimaţi prin matrici cu o singură coloană.

Vectorul de poziţie al punctului P' poate fi obţinut din cel al punctului p, prin înmulţire cu o matrice pătratică de ordinul 3 :

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}x+a_{12}y+a_{13}z \\ a_{21}x+a_{22}y+a_{23}z \\ a_{31}x+a_{32}y+a_{33}z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

Această matrice este reprezentarea operatorului de simetrie în baza formată de cei trei vectori unitari. Operaţia de simetrie echivalează, deci, cu o transformare a axelor de coordonate ortogonale, fară schimbarea originii şi matricea operatorului de simetrie va fi o matrice unitară. Pentru o moleculă n-atomică, configuraţia moleculei va fi descrisă de o matrice pătratică de dimensiunea 3n, conţinând n blocuri de ordinul 3, în care elementele pot fi diferite de zero, astfel că fiecare linie şi fiecare coloană a matricei poate conţine maximum trei elemente nenule.

Matricea operatorului de identitate pentru un singur punct este o matrice unitate :

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Matricile operatorilor de oglindire în diferite plane :

$$\sigma_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \sigma_{xz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_{yz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Pentru oglindirea în planele ce conţin axa z şi bisectează unghiul format de axele x şi y numite plane *diedre*, ca în figura 2, matricile corespunzătoare vor fi :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\sigma_d = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \sigma_{d'} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

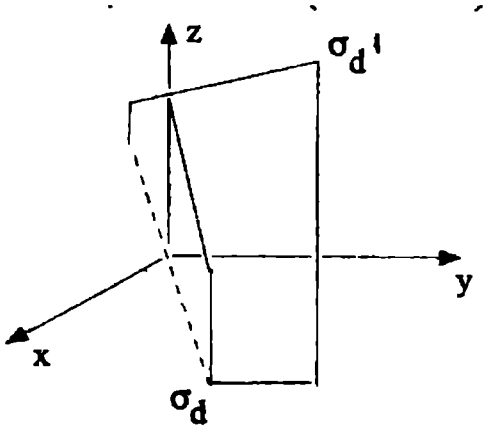


Fig. 2. Plane diedre.

În cazul general, elementele de matrice vor fi funcţii trigonometrice ale unghiurilor formate între normala planului şi axele de coordonate. Matricea operatorului de inversiune:

$$\hat{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

În cazul axelor ciclice, matricea se scrie cel mai simplu dacă axa ciclică este coliniară cu una din axele de coordonate. Dacă este coliniară cu z la rotire coordonata z nu se va schimba. Pentru aflarea elementelor de matrice este suficient să considerăm rotirea unui vector în planul xy. Fie acest vector r_1 (fig.3) descompus în componente rectangulare ortogonale, x_1, y_1. Rotind vectorul $r_1(x_1y_1)$ cu unghiul φ, se obţine $r_2(x_2y_2)$. Componentele ortogonale ale vectorului r_2 vor fi $x_2 = x_1 \cdot \sin\varphi$ si $y_2 = y_1 \cdot \cos\varphi$.

Pentru axa C_n coliniază cu z, matricea operatorului C_n are forma :

$$Cn = \begin{pmatrix} \cos 2\pi/n & -\sin 2\pi/n & 0 \\ \sin 2\pi/n & \cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru valori concrete a lui n, se obţin întotdeauna matrici unitare (vezi exerciţiile propuse).

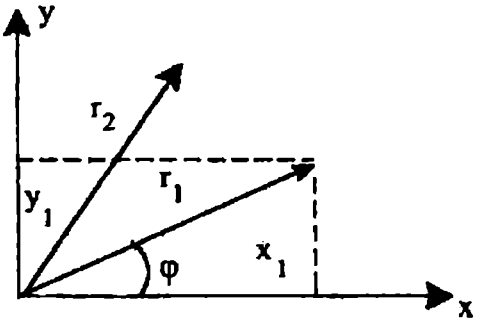


Fig. 3. Rotaţia unui vector.

Produsul operaţiilor de simetrie

Produsul a doi operatori de simetrie este tot un operator de simetrie, dar înmulţirea nu are, în general, caracterul de comutativitate al factorilor. Deci, operaţia rezultată va depinde de succesiunea desfăşurării operaţiilor. Exemplificăm pentru produsul $C_{4z} \cdot \sigma_{xz}$:

$$C_{4z} \cdot \sigma_{xz} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_d$$

$$\sigma_{xz} \cdot C_{4z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_d'$$

În cazuri particulare, înmulţirea este comutativă (vezi cazul definirii operaţiei S_6 în etan). Din cazul examinat al produsului $C_{4z} \cdot \sigma_{xz}$ se poate deduce regula: dacă molecula are elementele de simetrie C_{4z}, σ_{xz}, în mod obligatoriu are şi σ_d, σ_{xy} [23].

În general, dacă molecula are o axă C_n şi un plan de simetrie care o conţine, posedă încă n-1 plane de simetrie. Se constată, deci, corelaţii între elementele de simetrie !

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.2.4. Probleme propuse pentru exemplificarea reprezentării matriciale a operatorilor de simetrie

1. Pentru a verifica teorema că matricea operatorului C_n are valori unitare pentru orice n, să se obţină valorile ei pentru n = 2, 3, 4.

2. Folosind reprezentarea poziţiei atomilor moleculei plane de tip AB_3 prin puncte, să se figureze geometric produsul operaţiilor de simetrie $\sigma_1 \cdot \sigma_2$.

3. Folosind reprezentarea matricială a operaţiilor de simetrie, să se obţină valoarea produsului $C_2 \cdot \sigma_h$, respectiv $\sigma_h \cdot C_2$.

4. Să se definească matricea operatorului de inversiune pe baza produsului matricilor $C_2 \cdot \sigma_h$.

2.2.5. Grupuri punctuale de simetrie

Totalitatea elementelor de simetrie proprii moleculei formează un grup, *grup punctual de simetrie,* şi de aceea numeroase rezultate ale teoriei grupurilor pot fi folosite în studiul moleculelor [2, 3].

Pentru o moleculă dată, se poate alcătui lista elementelor de simetrie, operaţiilor de simetrie generate de acestea şi a operatorilor de simetrie corespunzători.

Este definită o operaţie de compunere care înseamnă efectuarea succesivă a operaţiilor, adică înmulţirea succesivă a operatorilor. Prin *definirea operaţiei de compunere, operaţiile de simetrie proprii moleculei date formează un grup [2-4].*

Pentru exemplificarea acestor noţiuni, se consideră o moleculă de configuraţie AB_3 piramidală (NH_3, ND_3, PCl_3, ş.a.m.d.). Molecula are trei plane de simetrie σ_1, σ_2, σ_3 care trec prin atomul A şi un atom B. Cele trei plane de simetrie se intersectează de-a lungul unei axe ce trece prin atomul A şi este perpendiculară pe planul celor trei atomi B. Aceasta este o axă ciclică de ordinul 3. Pătratul oglindirii în plan este operaţia de identitate E, iar C_3 generează 3 operaţii C_3, C_3^2 şi $C_3^3 = E$. Deci, în total avem 6 operaţii de simetrie (număr care coincide cu *ordinul grupului*) :

$$E, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, C_3, C_3^2$$

Pentru a demonstra că ele formează un grup, trebuie să arătăm că satisfac regulile grupului :

1. Produsul oricăror elemente din grup şi pătratul fiecărui element trebuie să fie un element al grupului :

$$E\,\sigma_1^2 = E\,\sigma_2^2 = E\,\sigma_3^2 = E$$
$$(C_3^2)^2 = C_3^4 = C_3$$
$$C_3\sigma_1 = \sigma_3$$
$$\sigma_1 \cdot \sigma_2 = C_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Există un element în grup care comută cu toate cele n elemente ale grupului şi le lasă neschimbate. Acesta este elementul de identitate, definit prin simbolul E

$$EX = XE = X$$

3. Înmulţirea este asociativă

$$A(BC) = (AB)C$$

4. Fiecare element trebuie să aibă un element reciproc care, de asemenea, este element al grupului. Pentru elementele reciproce înmulţirea este comutativă şi este definită prin operaţia de identitate :

$$RS = SR = E$$

$$\sigma_1\sigma_2 = E$$

Pe baza rezultatelor operaţiei de înmulţire a tuturor elementelor grupului se defineşte *tabela de înmulţire pentru grupul dat.*

Tabela
înmulţirii pentru moleculele AB_3 de simetrie piramidală

	E	σ_1	σ_2	σ_3	C_3^2	C_3
E	E	σ_1	σ_2	σ_3	C_3^2	C_3
σ_1	σ_1	E	C_3^2	C_3	σ_2	σ_3
σ_2	σ_2	C_3	E	C_3^2	C_3	σ_1
σ_3	σ_3	C_3^2	C_3	E	σ_1	σ_2
C_3^2	C_3^2	σ_3	σ_1	σ_2	C_3	E
C_3	C_3	σ_2	σ_3	σ_1	E	C_3^2

Dacă două grupuri au tabla înmulţirii identică, ele sunt *izomorfe* şi au proprietăţi de grup identice, indiferent de natura lor.

Grupul este de ordinul 6 (are 6 operaţii de simetrie).

Se observă că, pentru moleculele AB_3 de simetrie piramidală, grupul de simetrie cuprinde trei subgrupuri (clase):

- E – este un subgrup de ordinul 1
- $E\sigma_1$, $E\sigma_2$, $E\sigma_3$ sunt 3 subgrupuri de ordin 2 (operaţiile σ_1, σ_2, σ_3 sunt în aceeaşi clasă)
- C_3, C_3^2, E alcătuiesc un subgrup de ordin 3 (operaţiile $C_3^2C_3$ fac parte din aceeaşi clasă)

Se observă că *ordinul subgrupului este factor al ordinului grupului principal.*

Există o semnificaţie geometrică a claselor în cazul grupurilor de simetrie. La molecula *piramidală (NH_3, PCl_3) cele trei plane fac parte din aceeaşi clasă* – sunt echivalente *(datorită axei C_3). Operaţiile C_n^m şi C_n^{n-m} sunt echivalente. Se deosebesc numai la sensul rotirii.*

Pe lângă elementele de simetrie echivalente putem vorbi şi de *atomi echivalenţi* (de exemplu, atomii de hidrogen din molecula de amoniac, sau atomii de clor din molecula PCl_3).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Explicarea notației Schönflies pentru principalele grupuri punctuale de simetrie [2].

- Dacă molecula nu are nici un element de simetrie, singura operație de simetrie este operația de identitate, deci avem un grup de ordin 1, format din elementul de simetrie E, care se notează C_1.
- Moleculele care au un plan de simetrie σ, acesta generează operațiile σ și E. Grupul are ordinul 2 și se notează C_s.
- Moleculele care au numai un centru de inversiune, care generează operațiile i și E. Grupul se notează cu C_i.
- Moleculele care au numai o axă ciclică C_n, aceasta generează n operații de rotire. Simbolul grupului ciclic este C_n.
- Grupurile generate de o axa S_n :pentru n par se notează S_n (pentru n=2 C_i). Pentru n impar moleculele posedă axa C_n și în plan σ_h și au în total 2n operații de simetrie. Simbolul corespunzător este C_{nh}
- Moleculele care posedă o axă C_n și plane de simetrie verticale în număr de n aparțin la grupuri cu număr diferit de operații de simetrie. Pentru n par apar două clase de plane: verticale și diedre, în total 2n operații și grupul se notează C_{nv}. Pentru n impar – apar n plane σ_v echivalente.
- Moleculele care au pe lângă axa C_n și axe C_2 perpendiculare pe C_n de număr n. Dacă n = par, grupul conține două clase cu n/2 elemente de simetrie. Pentru n impar, apar n axe C_2 echivalente. Grupul conține 2n operații și se notează cu D_n.
- Moleculele care au axă C_n, n axe C_2 și un plan de simetrie orizontal σ_h formează grupul simbolizat cu D_{nh}. Acest grup are 4n operații: n operații generate de C_n, n operații generate de C_2, o operație σ_h, n plane σ_v generate de produsul operațiilor anterioare, n-l rotații improprii pentru produsele C_n, σ_h.

Observații aparte se impun pentru grupurile speciale : infinite și cubice.

La grupurile infinite aparțin :

- Moleculele liniare care au axa ciclică C_n coliniară cu axa moleculei care generează o infinitate de operații de rotire și de oglindire. Simbolul C_∞.
- Moleculele liniare care mai au un plan de simetrie perpendicular pe axa moleculei. Deoarece $\sigma_v \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot \sigma_v = C_2$, molecula va avea și o infinitate de axe C_2 perpendiculare pe C_n. Simbolul grupului va fi $C_{\infty h}$.

Dintre grupurile cubice cele mai importante sunt grupul tetraedrului T_d și al octaedrului O_h.

Se consideră un tetraedru regulat obținut prin ocuparea a patru poziții corespunzătoare extremelor diagonalelor reciproce ale fețelor paralele dintr-un cub, conform figurii 4. Se pot observa următoarele operații de simetrie :

- 6 axe de rotație improprie S_4, generate câte două de axele de coordonate (S_4, S_4^3)
- 3 axe C_2 generate de axele de coordonate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- 8 axe C_3 care trec printr-un vârf al tetraedrului şi mijlocul laturii opuse (corespunzător pentru C_3 şi C^2_3)

- 6 plane de simetrie ale tetraedrului (fiecare trecând printr-o muchie a tetraedrului şi mijlocul muchiei opuse). Incluzând operaţia de identitate, obţinem ordinul grupului T_d egal cu 24.

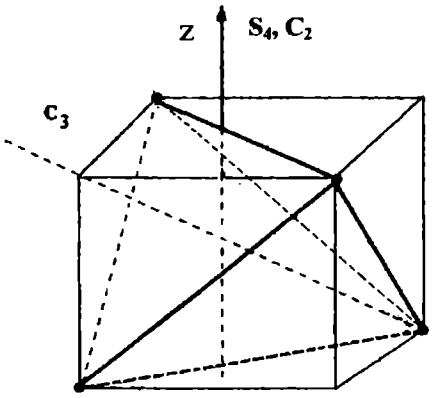


Fig. 4. Elemente de simetrie în tetraedru.

Pentru cazul octaedrului, grupul O_h conţine 48 elemente de simetrie conform figurii 5. Se observă :

- 6 axe S_4 coliniare cu axele de coordonate
- 6 operaţii C_4 generate tot câte două (C_4, C^3_4) de axele de coordinate
- 9 axe C_2 (3 pe axe şi 6 C_2 prin muchii)
- 16 axe S_6 care trec prin centrul feţelor opuse
- 9 plane de simetrie; operaţiile i şi E. Deci, h = 48.

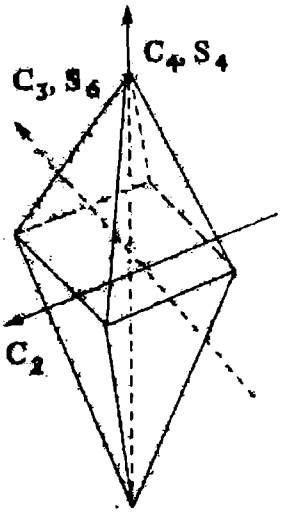


Fig. 5. Elemente de simetrie în octaedru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.2.6. Procedeu practic şi algoritm pentru determinarea grupului de simetrie

Pentru aflarea grupului de simetrie la care aparţine o moleculă se propune următorul procedeu practic, urmărindu-se secvenţa etapelor în ordinea 1-6.

Algoritmul procedeului este redat în schema 3

1. Se caută grupurile speciale.

Dacă molecula e liniară, se caută σ_h. În caz pozitiv, grupul este $D_{\infty h}$. În caz negativ, grupul este C_∞.

Dacă molecula este de simetrie mare, se verifică pe rând existenţa elementelor de simetrie ale grupului T_d, respectiv O_h.

2. Dacă molecula nu este din grupurile speciale, se caută o axă ciclică. Dacă are axă C_2, trecem la punctul 3, dacă nu, se caută alte elemente de simetrie. Dacă are plane de simetrie, grupul va fi C_s, dacă are i, C_i, iar dacă nu are deloc elemente de simetrie, va fi C_1.

3. În cazul moleculelor cu axa C_n, se alege axa principală luând axa ciclică de ordin maxim. Dacă există mai multe axe de ordin maxim, axa principală se alege în mod arbitrar. Direcţiile orizontală şi verticală se determină în raport cu această axă principală. Se caută apoi o axă S_{2n} coliniară cu axa principală C_n. Dacă există o astfel de axă fără alte elemente de simetrie (exceptând pe i), molecula face parte dintr-un grup S_n cu n par. Dacă nu avem S_n, sau mai sunt şi alte elemente de simetrie, trecem la punctul 4.

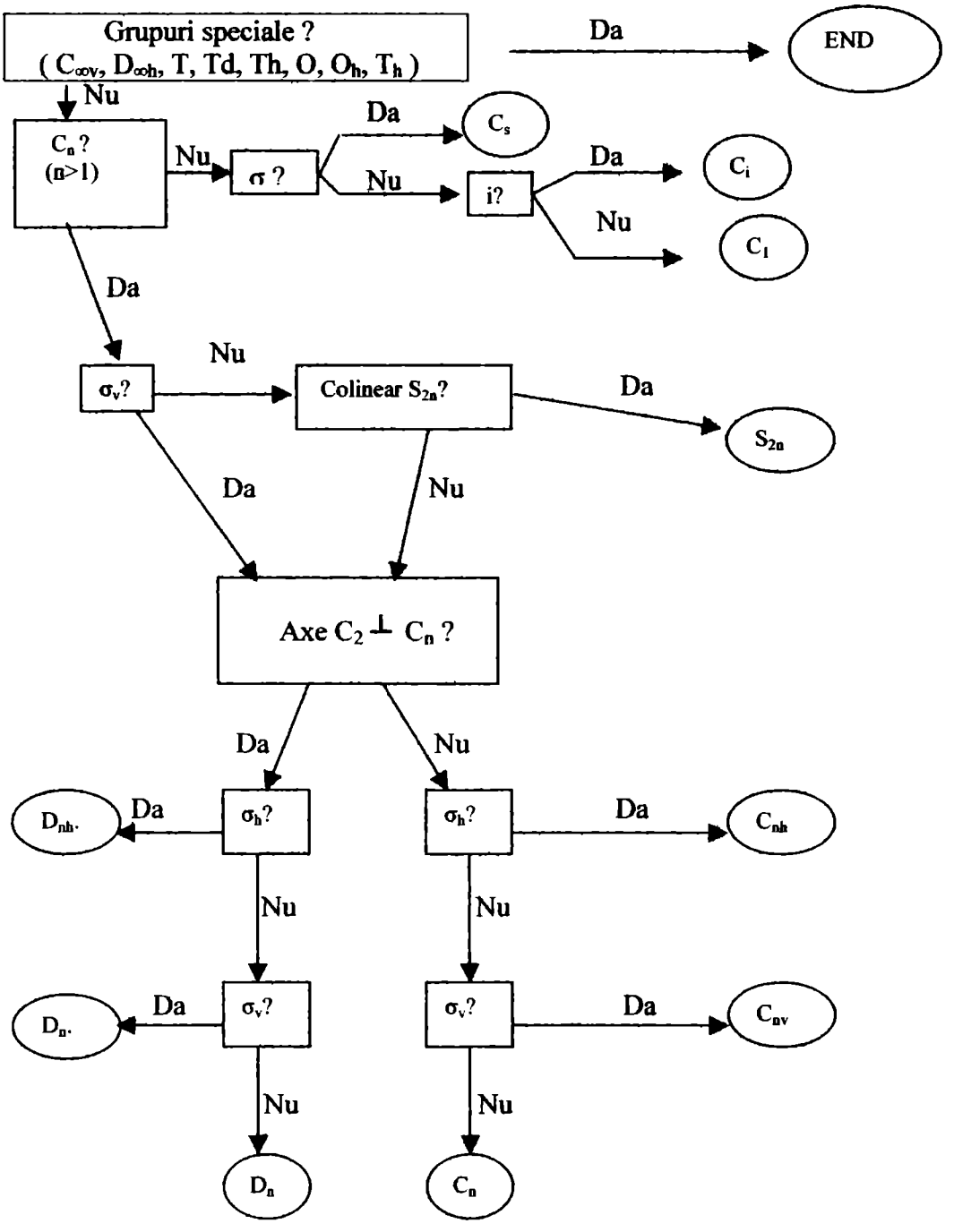
4. Se caută n axe C_2 perpendiculare pe C_n. Dacă există, trecem la punctul 5, dacă nu există C_2, trecem la punctul 6.

5. Se caută un plan orizontal σ_h. Dacă există grupul, este D_{nh}. Dacă nu găsim σ_h, căutam plane verticale σ_d. Dacă există asemenea plane, grupul este D_{nd}, dacă nu este D_n.

6. Se caută σ_h. Dacă există, grupul este C_{nh}. Dacă nu, se caută n plane σ_v. Dacă găsim aceste elemente, grupul este C_{ny}, dacă nu avem C_n. În cele ce urmează, se va aplica acest procedeu şi algoritmul corespunzător pe molecule concrete.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Schema 3
Algoritmul procedeului pentru aflarea grupului de simetrie



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

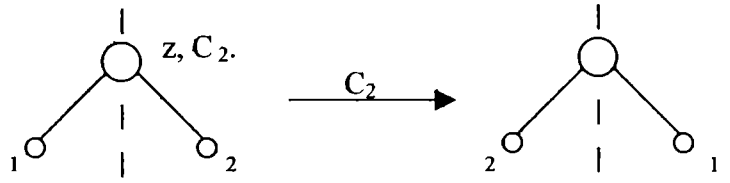
2.2.7. *Probleme rezolvate şi probleme propuse pentru determinarea grupului de simetrie*

1. Să se afle grupul de simetrie al moleculei de apă şi apă total deuterată (D_2O) şi ordinul grupului.

Rezolvare

Conform procedeului analizat se procedează pe secvenţe :

1. H_2O are o structură neliniară, deci nu face parte din grupurile speciale.
2. Admite o axă C_2.



3. Axa principală este singura axă C_2, nu are axă S_4.
4. Nu există axe C_2 perpendiculare pe axa principală.
5. Nu există σ_h, dar există două plane σ_v. Deci, molecula face parte din grupul C_{2v}. Totalitatea operaţiilor de simetrie : E, C_2, σ_v, σ_v'. Deci, ordinul grupului este 4.

2. Să se scrie tabela înmulţirii pentru grupul C_{2v}.

Rezolvare

C_2	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

3. Moleculele de NH_3, ND_3, PCl_3 au o structură piramidală. Să se aplice algoritmul pentru aflarea grupului de simetrie la care aparţin şi să se deducă ordinul grupului.

Rezolvare

1) Moleculele nu fac parte din grupurile speciale.
2) Admit o axă C_3.
3) Axa principală este C_3 şi nu au axă S_6.
4) Nu au axe C_2 perpendiculare pe C_3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5) Nu au σ_h, dar au 3 plane σ_v. Moleculele amintite fac parte din grupul C_{3v}. Însumarea elementelor de simetrie: E, C_3, C_3^2, $3\sigma_v$. Deci ordinul grupului este 6.

4. Să se obţină tabla înmulţirii pentru grupul C_{3v}.

5. Să se determine grupul de simetrie pentru molecula bipiramidală PCl_5 şi ordinul grupului.

Răspuns

D_{3h}, h = 7

6. Să se determine grupul de simetrie şi ordinul grupului pentru molecula de alenă ($H_2C = C = CH_2$).

Răspuns

D_{2h}, h = 8.

7. Să se determine grupul de simetrie şi ordinul grupului pentru molecula de H_2O_2 în configuraţia *cis* şi *trans*.

Răspuns

cis C_{2v}, h = 4

trans C_{2h}, h = 3.

8. Să se determine grupul de simetrie şi ordinul grupului pentru molecula de C_6H_6:

Răspuns

D_{6h}, h = 24.

2.3. Reprezentările grupurilor

Două grupuri finite sunt *izomorfe* dacă se îndeplinesc două condiţii :

a) conţin acelaşi număr de elemente de simetrie;
b) operaţiile de grup sunt astfel definite ca tabela de înmulţire să fie aceeaşi.

Toate grupurile izomorfe cu un grup dat se consideră reprezentări ale aceluiaşi grup.

Grupul C_{2v} are ordinul 4 (E, C_2, σ_v, σ'_v) fiecare operaţie alcătuind o clasă aparte, ea putând fi reprezentată printr-o matrice pătratică. *Matricile operaţiilor din grup formează o reprezentare a grupului.* Orice sistem de patru matrici pătratice, indiferent de ordinul lor, care satisfac tabla înmulţirii grupului C_{2v}, este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

o reprezentare a grupului C_{2v}. Matricea operatorului poate fi scrisă pentru coordonatele unui singur punct ca o matrice pătratică de ordinul 3.

Pentru scrierea matricilor operațiilor grupului C_{2v} considerăm că C_2 este coliniară cu axa z, planul σ_v este planul xoz, planul $\sigma_{v'}$ este planul yoz. În acest caz definim matricile :

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \sigma_{v'} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Tabla înmulțirii pentru grupul C2v se obține făcând produsele posibile ale acestor matrici (regula înmulțirii matricelor este *rând în coloană*)

De exemplu :

$$\sigma_v\sigma_{v'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{C}_2.$$

Dacă molecula de apă (aparținând grupului C_{2v}) este așezată într-un sistem cartezian fiecare operator de simetrie poate fi dat ca o matrice de ordinul 9, care să transforme cele 9 coordonate de poziție ale celor 3 atomi. Sistemul de 4 matrice de ordinul 9 va fi o reprezentare a grupului C_{2v} și satisface tabla înmulțirii pentru același grup. Molecula CH_2Cl_2 aparține aceluiași grup. Operatorii ei pot fi reprezentați prin 4 matrice de ordinul 15, obținând o altă reprezentare a grupului respectiv.

Forma concretă a matricilor de transformare mai depinde și de poziția moleculei față de reperul ales. Transformatele unor matrici, componente ale unui grup sunt supuse aceloraşi reguli de înmulțire ca și matricile inițiale. Deci, un grup poate avea o infinitate de reprezentări, chiar dacă se iau în considerare numai reprezentările matriciale [2-4].

Pentru grupul C_{2v} putem defini și un sistem de 4 matricie monodimensionale : E = (1), C_2(-1), σ_v = (-1), $\sigma_{v'}$ = (1).

În acest caz aplicând rezultatele înmulțirii pentru grupul C_{2v} se obține o compunere a operațiilor redusă la o înmulțire de numere :

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
E	1	-1	-1	1
C_2	-1	1	1	-1
σ_v	-1	1	1	-1
$\sigma_{v'}$	1	-1	-1	1

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci, acest sistem de matrice de ordinul unu este tot o reprezentare a grupului C_{2v}.

2.3.1. Reprezentări reductibile şi ireductibile

Dacă obţinem (cu ajutorul unor matrice unitate) nişte matrici transformate R_i, R_j, care conţin doar blocuri mici de elemente nenule pe diagonală (reprezentând matrici de acelaşi ordin pentru fiecare operaţie), atunci R_iR_j va avea aceeaşi formă :

$$R_i = \begin{pmatrix} A_i \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 0 \\ 0 \quad B_i \ldots\ldots\ldots 0 \\ 0 \quad C_i \ldots\ldots 0 \\ 0 \quad\quad 0 \end{pmatrix} \qquad R_iR_j = \begin{pmatrix} A_iA_j \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 0 \\ 0 \quad B_iB_j \ldots\ldots\ldots 0 \\ 0 \quad C_iC_j \ldots\ldots 0 \\ 0 \quad\quad 0 \end{pmatrix}$$

Blocurile A_i, A_j şi A_iA_j la fel ca şi B_i,B_j şi B_iB_j vor fi matrici de acelaşi ordin, indiferent de valoarea lui i şi j. În acest caz matricile A_i luate de la fiecare operaţie vor forma o reprezentare a grupului la fel şi matricile B_i. Reprezentarea R_i se descompune astfel în mai multe reprezentări. O reprezentare matricială cu matrici cuasidiagonale se numeşte *reprezentare reductibilă.* Dacă nu poate fi realizată o astfel de aducere la forma cuasidiagonală reprezentarea este *ireductibilă.*

2.3.2. Proprietăţile reprezentărilor ireductibile

Reprezentările ireductibile sunt sisteme de matrice. Dacă reprezentarea ireductibilă i este formată din matrice pătratice de ordinul l_i spunem că reprezentarea ireductibilă este de dimensiunea l_i.

În privinţa dimensiunilor reprezentărilor este valabilă relaţia :

$$\sum_i l^2_i = h$$

unde h este ordinul grupului.

De asemeni se respectă relaţia:

$$\sum_R \chi_i(R)\, \chi_j(R) = h\, \delta_{ij}$$

unde χ_i (R) – caracterul matricii operatorului R în reprezentarea i. Pentru i = j se observă că suma pătratelor caracterelor pentru matricile tuturor operaţiilor din

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

grup este egală cu ordinul grupului pentru fiecare reprezentare ireductibilă în parte:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$$

Pentru i ≠ j adică pentru reprezentări ireductibile diferite, vectorii formaţi din caracterele matricilor operatorilor de simetrie sunt ortogonali:

$$\Sigma \chi_i(R)\, \chi_j(R) = 0$$

Numărul reprezentărilor ireductibile într-un grup de simetrie este egal cu numărul claselor de simetrie din acelaşi grup.

Pentru grupul C_{2v} cu 4 elemente de simetrie şi 4 clase separate

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4.$$

Deci vor exista patru reprezentări ireductibile în grupul C_{2v}.

Matricile operaţiilor din aceeaşi clasă sunt *conjugate* şi matricile conjugate cu aceeaşi valoare a caracterului pentru toate operaţiile din aceeaşi clasă. Dimensiunile l_i fiind numere întregi, pozitive şi nenule, ecuaţia anterioară are o singura soluţie:

$$l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$$

Toate reprezentările ireductibile ale grupului C_{2v} sunt reprezentări monodimensionale şi caracterul matricilor este identic cu matricea însăşi. Deci :

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = 4$$

Matricea de identitate E = (1) este o reprezentare ireductibilă total simetrică. Se notează cu Γ_1 reprezentarea în care caracterul $\chi(R) = 1$ pentru orice operator R. Se observă că relaţia :

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$$

Pentru celelalte trei reprezentări ireductibile se impune ortogonalitatea faţa de Γ_1 : la 2 operaţii caracterul trebuie să fie pozitiv şi la alte 2 negativ. Deoarece $\chi(E)$ este totdeauna pozitiv, rămân doar posibilităţile din tabelul următor :

Reprezentările ireductibile ale grupului C_{2v} :

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul tuturor perechilor de reprezentări ireductibile este respectată condiția de ortogonalitate.

$$\sum_R \chi_2(R)\chi_3(R) = 1 \cdot 1 + 1(-1) + 1(-1) + (-1)(-1) = 0$$

De exemplu, dacă examinăm matricile operațiilor de simetrie pentru grupul C_{2v} observăm că luând de la fiecare matrice primul element de pe diagonală se obține o reprezentare monodimensională, deci și ireductibilă și anume Γ_3. Luând cel de-al doilea element de pe diagonală obținem reprezentarea Γ_4. Ultimele elemente de pe diagonală ne dau reprezentarea total simetrică Γ_1.

Pentru grupul C_{3v} tabla de înmulțire dată pentru molecula piramidală AB_3 are ordinul 6 și 3 clase de simetrie : E, $2C_3$, $3\sigma_v$. Grupul trebuie să aibă 3 reprezentări ireductibile $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$. Această ecuație are o singură soluție : $l_1 = l_2 = 1$ și $l_3 = 2$.

Una din reprezentările ireductibile va fi reprezentarea total simetrică, având toate caracterele egale cu 1 (fie Γ_1).

Cealaltă reprezentare monodimensională va fi ortogonală cu prima și caracterele operatorilor egale cu ± 1, deoarece $\chi_2(E) = 1$. Ortogonalitatea impune să avem $\chi_2(C3) = 1$, $\chi_2(\sigma_v) = -1$. Aceasta pentru că operațiile din aceeași clasă au același caracter și deci cele trei caractere -1 vor apărea de la operațiile σ_v (care aparțin de reprezentarea Γ_2). În reprezentarea bidimensională caracterul matricei operației de identitate $\chi_3(E) = 2$. Valorile celorlalte 2 caractere rezultă din condițiile de ortogonalitate astfel :

$$\Sigma\, \chi_1(R)\chi_3(R) = 0$$

$$\chi_1(E)\chi_3(E) + 2\chi_1(C_3)\chi_3(C_3) + 3\chi_1(\sigma_v)\chi_3(\sigma_v) = 1\cdot 2 + 2\cdot 1\chi_3(C_3) + 3\cdot 1\chi_3(\sigma_v) = 0$$

$$\Sigma\, \chi_2(R)\chi_3(R) = 0$$

$$\chi_2(E)\chi_3(E) + 2\chi_2(C_3)\chi_3(C_3) + 3\chi_2(\sigma_v)\chi_3(\sigma_v) = 1\cdot 2 + 2\cdot 1\chi_3(C_3) + 3\cdot(-1)\chi_3(\sigma_v) = 0$$

Deci rezultă un sistem de două ecuații cu două necunoscute $\chi_3(C_3)$ și $\chi_3(\sigma_v)$ care conduce la soluțiile : $\chi_3(C_3) = -1$, $\chi_3(\sigma_v) = 0$.

Reprezentările ireductibile ale grupului $C3_v$ sunt în final

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru fiecare reprezentare ireductibilă este valabilă relaţia:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$$

Γ_1: $1^2 + 2\cdot 1^2 + 3\cdot 1^2 = 6$
Γ_2: $1^2 + 2\cdot 1^2 + 3(-1)^2 = 6$
Γ_3: $2^2 + 2(-1)^2 = 6$

2.3.3. Descompunerea unei reprezentări reductibile în reprezentări ireductibile

Matricea unui operator într-o reprezentare reductibilă poate fi transformată într-o matrice conjugată în care pe diagonală apar matricile operatorului în diferite reprezentări ireductibile. Dat fiind că matricile conjugate au caractere egale, va fi valabilă relaţia:

$$\chi(R) = \Sigma a_j \chi_j (R)$$

Unde $\chi(R)$ - caracterul matricei operatorului R în reprezentarea reductibilă
$\chi_j(R)$ - caracterul ei în reprezentarea ireductibilă j
iar : a_j - număr care indică de câte ori apare matricea operatorului R în reprezentarea j pe diagonala matricei transformate

Dacă înmulţim această ecuaţie cu caracterul matricei operatorului R în reprezentarea ireductibilă i şi însumăm produşii pentru toate ecuaţiile obţinem:

$$\Sigma\chi_i (R_k)\chi(R_k) = \Sigma a_j\chi_i(R_k)\chi_j(R_k)$$

În virtutea condiţiei de asociativitate ultimul termen al identităţii anterioare devine:

$$\sum_j a_j \sum_k \chi_i(R_k)\chi_j(R_k)$$

Deoarece:

$$\sum_k \chi_i(R)\chi_j(R) = h\delta_{ij}$$

Rezultă: $\Sigma\chi_i(R)\chi_j(R_k) = \Sigma a_j\, h\, \delta_{ij} = ha_i$

Deci:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum \chi_i(R_k)\chi(R_k)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci, a_i, numărul care indică de câte ori intră reprezentarea ireductibilă i într-o reprezentare reductibilă oarecare se poate afla calculând produsul scalar al reprezentării reductibile cu reprezentarea ireductibilă i şi împărţind produsul cu ordinul grupului h.

2.3.4. Baza unei reprezentări ireductibile

Matricile pătratice numerice prin care am reprezentat operatorii de simetrie au ca bază un sistem de vectori unitari, coliniari cu axele de coordonate carteziene. Orice reprezentare reductibilă se poate descompune în reprezentări ireductibile. Se pune problema care va fi baza acestor reprezentări ireductibile ?

Luăm matricile operatorilor de simetrie scrise pentru un singur punct în grupul C_{2v}. Toate matricile sunt diagonale.

Primul element de pe diagonală acţionează asupra lui x $\longrightarrow$ Γ_3.

Al doilea element de pe diagonală acţionează asupra lui y $\longrightarrow$ Γ_4.

Al treilea element de pe diagonală acţionează asupra lui z $\longrightarrow$ Γ_1.

Vectorii care formează baza unei reprezentări ireductibile posedă proprietăţile de simetrie ale reprezentării respective. Efectuând operaţiile de simetrie ale grupului asupra vectorului de bază, el rămâne neschimbat la operaţiile matricea cărora are caracterul 1 şi îşi schimbă sensul dacă are valoarea –1. Ca bază a unor reprezentări ireductibile pot fi folosiţi vectorii de rotire în jurul axelor de coordonate. Prin efectuarea operaţiilor E sau C_2 asupra acestui vector, el rămâne neschimbat şi are caracterul 1. Efectuând oglindirea σ_v, sau σ'_v se schimbă sensul (-1). Deoarece caracterele : 1 1 -1 -1 corespund lui Γ_2, putem spune că R_z este baza reprezentării Γ_2, R_x este baza reprezentării Γ_4 şi R_y baza reprezentării Γ_3.

Pentru grupul C_{3v} matricile operatorilor sunt :

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_3 = \begin{pmatrix} \cos 2\pi/3 & -\sin 2\pi/3 & 0 \\ \sin 2\pi/3 & \cos 2\pi/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Matricile operatorilor din aceeaşi clasă sunt conjugate. În ele putem delimita pe diagonală o matrice de ordinul 2 şi una de ordinul 1 care corespund unei reprezentări bidimensionale, respectiv monodimensionale. Matricile de ordinul 2 acţionează asupra vectorului $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$, cele de ordinul 1 asupra coordonatei z. Vectorii coliniari cu axele x şi y formează baza reprezentării bidimensionale Γ_3.

Se observă că :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\chi(E) = 1 + 1 = 2$

$\chi(C_3) = \cos 2\pi/3 + \cos 2\pi/3 = -\frac{1}{2} + \left(\frac{-1}{2}\right) = -1$

$\chi(\sigma_v) = -1 + 1 = 0$

Acestea sunt tocmai caracterele reprezentării bidimensionale Γ_3!

2.3.5. Tabele de caractere

În rezolvarea problemelor de chimie cuantică este necesară cunoaşterea reprezentărilor ireductibile ale grupurilor de simetrie, proprietăţile lor şi ale bazelor lor. Aceste informaţii sunt cuprinse în tabela de caractere. În colţul din stânga sus se scrie simbolul Schönflies al grupului. În linia superioară (pe primul rând – capul de tabel) se indică operaţiile grupului pe clase. La o clasă se indică numărul de operaţii şi tipul lor. De exemplu, pentru C_3 şi C_3^2 se scrie $2C_3$. În coloana din stânga se dă simbolul fiecărei reprezentări ireductibile în notaţia Mulliken.

Astfel, *o reprezentare monodimensională* are simbolul A dacă este simetrică faţă de rotirea în jurul axei principale C_n (adică $\chi(C_n) = 1$) şi simbolul B dacă este antisimetrică în raport cu aceeaşi operaţie (deci $\chi(C_n) = -1$). Dacă în grup sunt mai multe reprezentări ireductibile de tip A sau B se deosebesc prin indici. Simbolul primeşte indicele 1 dacă operaţia este simetrică faţă de operaţia $C_2 \perp C_n$ şi indicele 2 dacă este antisimetrică faţă de aceeaşi operaţie (adică are $\chi(C_2) = -1$). Dacă nu există axe C_2, dar molecula are plane de simetrie verticale, atunci se dă indicele 1 pentru reprezentare în care $\chi(\sigma_v) = 1$ şi indicele 2 pentru reprezentarea ireductibilă în care $\chi(\sigma_v) = -1$.

Semnul ' indică simetrie în raport cu σ_h, semnul '' indicând antisimetria (adică $\chi(\sigma_h) = -1$).

Simbolul *g* indică simetria faţa de centrul de inversiune, simbolul *u* antisimetria în raport cu aceeaşi operaţie ($\chi(i) = -1$). *Reprezentările ireductibile bidimensionale* au simbolul E, iar cele *tridimensionale* simbolul T [2-4].

În tabela de caractere sunt date în coloanele corespunzătoare operaţiilor caracterele matricilor proprii fiecărei reprezentări ireductibile. După linia de demarcaţie se dau în dreptul fiecărei reprezentări baza acesteia formată din vectorii de coordonate, rotiri în jurul axelor de coordonate şi forme pătratice de coordonate. Tabelele de caractere pentru principalele grupuri de simetrie se dau în anexă, iar pentru ilustrare se dă tabelul de caractere al grupului C_{3v}.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z^2, Z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul unor grupuri găsim reprezentări cu caractere complexe sau imaginare. Aceasta se întâmplă în cazul reprezentărilor bidimensionale (v. grupul C_3). Acestea pot fi descompuse ca suma a două reprezentări monodimensionale folosind proprietățile numerelor complexe.

2.3.6. Probleme propuse pentru exemplificarea descompunerii reprezentărilor reductibile în reprezentări ireductibile

1. Fiind dată o reprezentare reductibilă a grupului C_{3v} în care caracterele matricilor operatorilor grupului sunt următoarele :

$\chi(E) = 9 \quad \chi(C_3) = 3 \quad \chi(\sigma_v) = -5$

Folosind relația adecvată pentru a_i și informațiile din tabelul de caractere al grupului C_{3v} (v. anexa II) să se descompună în reprezentări ireductibile.

Răspuns : $\Gamma = 5A_2 + 2E$

2. Aceeași problemă pentru grupul D_{3h} în cazul reprezentării reductibile : $\chi(E) = 12$, $\chi(C_3) = 0$, $\chi(C_2) = -2$, $\chi(\sigma_h) = 4$, $\chi(2S_3) = -2$, $\chi(3\sigma_v) = 2$.

Răspuns : $\Gamma_{tot} = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$

3. Aceeași problemă pentru grupul C_2 în cazul reprezentării reductibile : $\chi(E) = 4$, $\chi(C_2) = 0$.

Răspuns : $\Gamma_{tot} = 2A + 2B$

4. Aceeași problemă pentru grupul C_{3v} în cazul reprezentării reductibile : $\chi(E) = 4$, $\chi(C_3) = 1$, $\chi(\sigma_v) = 0$.

Răspuns : $\Gamma_{tot} = A_1 + A_2 + E$

5. Aceeași problemă pentru grupul $D_{\infty h}$ în cazul reprezentării ireductibile : $\chi(E) = 2$, $\chi(C_\infty) = 2$, $\chi(\sigma_v) = 2$

Răspuns : $\Gamma = A_{1g} + A_{1u}$.

6. Aceeași problemă pentru grupul D_{3h} în cazul reprezentării reductibile: $\chi(E) = 3 \quad \chi(C_3) = 0 \quad \chi(\sigma_h) = 3 \quad \chi(C_2) = 1 \quad \chi(S_3) = 0$ și $\chi(\sigma_v) = 1$

Răspuns : $\Gamma = A' + E$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. APLICAȚII ALE TEORIEI GRUPURILOR ÎN DEZVOLTAREA METODELOR TEORETICE DE STUDIU STRUCTURAL

3.1. Aplicații ale teoriei grupurilor in chimia cuantică

3.1.1. Orbitale atomice ca baze ale reprezentărilor ireductibile

Reprezentările ireductibile ale unui grup de simetrie au un anumit comportament fața de operațiile de simetrie ale grupului. Orice funcție sau vector care posedă aceste proprietăți de simetrie poate fi baza reprezentării ireductibile. Funcțiile proprii corespunzătoare diferitelor orbitale atomice au si ele anumite proprietăți de simetrie dependente de partea unghiulară a funcției (partea radială de formă sferică este invarianta la toate operațiile de simetrie, de exemplu orbitalele s formează o bază a reprezentării total simetrice având caracterul egal cu 1 pentru toate operațiile de simetrie). De exemplu, orbitalele atomice de tipul p_z sunt invariante în raport cu C_n dacă axa ciclică este coliniară cu z și invariante față de σ_v și $\sigma_{d'}$. Dacă grupul de simetrie nu mai conține alte operații, orbitala p_z va fi baza reprezentării total simetrice. Funcția proprie OA p_z își schimbă semnul sub acțiunea operațiilor σ_h, i, S_n tot față de o axă coliniară cu z și C_2 ca axă perpendiculară pe z. Dacă nu există alte operații în grup orbitala p_z va fi baza unei reprezentări ireductibile monodimensionale în care caracterul operațiilor din prima categorie (C_n, σ_v, $\sigma_{v'}$) este 1, iar a operațiilor σ_h, i, C_2 este –1.

În schimb, dacă se efectuează o operație C_n cu n diferit de 2 în jurul unei axe coliniare cu x orbitala p_z trece într-o combinație liniară a orbitalelor p_x și p_y deci, nu mai poate fi baza unei reprezentări monodimensionale. Se observă că orbitalele p_x, p_y p_z se comportă față de operațiile de simetrie la fel ca și vectorii unitari coliniari cu axele x, y și z. Deci în tabelele de caractere ele vor fi baza aceloraşi reprezentări ireductibile.

Orbitalele d_{xz} se comportă ca produsul coordonatelor xz.

Observând tabelul de caractere ale grupului C_{3v} se pot face următoarele observații:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z^2, Z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	(x, y)(R_x, R_y)($x^2 - y^2$, xy)(xz, yz)

- reprezentarea total simetrică A_1 va avea ca bază orbitalele atomului central s, p_z, d_{z^2}
- reprezentarea A_2 nu are bază între orbitalele s, p, d ale atomului central.
- reprezentarea bidimensională E are mai multe baze orbitalele p_x, p_y sau $d_{x^2-y^2}$ sau orbitalele d_{xz}, d_{yz} împreună [3].

3.1.2. Orbitale moleculare ca baze ale reprezentărilor ireductibile

Ecuaţia Schrödinger poate fi scrisă principial pentru orice sistem atomic sau molecular. Energiilor tuturor stărilor posibile le va corespunde câte o valoare proprie a hamiltonianului şi la fiecare valoare proprie, vor corespunde una sau mai multe funcţii proprii care ne conduc la imaginea unor nori electronici numiţi *orbitale moleculare* (OM). OM la fel ca şi OA posedă anumite proprietăţi de simetrie, strâns legate de proprietăţile grupului din care face parte molecula.

Pentru un operator oarecare R al grupului se poate scrie ecuaţia Schrödinger astfel:

$$\hat{R}\,\hat{H}\Psi = \hat{R}\,E\Psi$$

Rezultă că molecula ajunge într-o poziţie echivalentă, ce nu poate fi distinsă de prima (nu influenţează energia moleculei deci valoarea proprie a lui $\hat{H}$). Operatorul hamiltonian trebuie să aibă aceleaşi proprietăţi de simetrie ca şi molecula şi astfel operatorul R nu modifică hamiltonianul sistemului. Operatorii R şi H sunt comutativi. Deci $HR\Psi = ER\Psi$.

Rezultă că ψ fiind funcţie proprie a lui H pentru valoarea proprie E_i, funcţia $R\psi_i$ va fi o funcţie proprie E_i. Avem două situaţii distincte:

- Dacă starea energetică E_i este *nedegenerată* orice funcţie proprie este de forma $C\psi_i$ şi dacă ψ_i este o funcţie normată, C poate lua numai valoarea 1 sau −1. Deci oricare ar fi operaţia R (dintre operaţiile grupului) este valabilă relaţia:

$$R\psi_i = \pm\,\psi_i$$

Funcţia $\hat{R}\,\psi_i$ şi OM corespunzătoare vor fi baza unei reprezentări monodimensionale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Dacă starea E_i este degenerată de ordinul k va exista un sistem complet de funcţii ψ_{ij} ortonormate şi orice funcţie proprie va fi o combinaţie liniară a acestora.

Operatorul R aplicat funcţiei proprii amestecă cele k funcţii ψ_{ij} şi poate fi reprezentat sub forma unei matrici de ordinul k.

Aceste matrici de ordinul k scrise pentru toate operaţiile grupului vor constitui o reprezentare k – dimensională (şi ireductibilă) a grupului, având ca bază funcţiile ψ_{ij} sau OM corespunzătoare.

Deci, teoria grupurilor ne poate da informaţii asupra simetriei OM. *Orice OM trebuie să fie baza unei reprezentări ireductibile a grupului punctual de simetrie din care face parte molecula* [2-4].

3.1.3. Produsul direct

Funcţiile proprii ale sistemelor polielectronice se aproximează adesea sub forma unor produse de funcţii monoelectronice. În produsul direct a două funcţii sau în elementele de matrice ale operatorilor, sub semnul integrării figurează tot produse de funcţii.

Deci, prezintă interes cunoaşterea proprietăţilor de simetrie ale acestor produşi.

Fie R o operaţie de simetrie din grupul de simetrie al moleculei: $\psi_1\ \psi_2\ \psi_3 \ldots \psi_m$ şi $\varphi_1\ \varphi_2\ \varphi_3 \ldots\ \varphi_n$ sunt două sisteme de funcţii care formează baza unor reprezentări ale grupului. Aplicăm operatorul R asupra funcţiilor din aceste baze:

$$R\psi_i = \sum_{j=1}^{m} a_{ji}\,\psi_j \text{ respectiv } R\varphi_k = \sum_{l=1}^{n} C_{lk}\varphi_l$$

Aplicăm operatorul R produsul celor două funcţii:

$$R\psi_i\varphi_k = \sum_{j=1}^{m}\sum_{l=1}^{n} a_{ji}\,b_{lk}\,\psi_j\,\varphi_l = \Sigma\,\Sigma\,C_{jl}\,\psi_j\,\varphi_l$$

Coeficienţii C_{jlik} sunt elementele unei matrici de ordinul mn. Deci, apar mn coeficienţi de acest tip pentru o pereche de valori i, k dată. Matricea respectivă va fi o reprezentare a operatorului R. Baza acestei reprezentări va fi formată din mn produşi de forma $\psi_i\varphi_k$. Sistemul de funcţii $\{\psi_i\varphi_k\}$ se numeşte produsul direct al sistemului de funcţii $\{\psi_i\}$ şi $\{\varphi_k\}$.

Caracterul matricei operatorului R în reprezentarea mn – dimensională este dat de relaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\chi(C) = \sum_{jl}^{m} C_{jljj} = \sum_{l=1}^{m} \sum_{l=1}^{n} a_{jj}\, b_{ll} = \chi(A)\chi(B)$$

unde A, B, C reprezintă matricele operatorului R în reprezentarea corespunzătoare bazelor $\{\psi_i\}$ $\{\varphi_k\}$ respectiv $\{\varphi_i\varphi_k\}$. Deci, în reprezentarea produsului direct caracterul matricei unui operator este produsul caracterelor în reprezentările individuale. Reprezentarea produsului direct a două reprezentări ireductibile este în general o reprezentare ireductibilă.

Se aplică o regulă generală: produsul direct a două reprezentări ireductibile nu poate fi baza unei reprezentări reductibile în care reprezentarea ireductibilă total – simetrică să figureze ca termen.

În schimb, pătratul unei reprezentări ireductibile este totdeauna sau reprezentarea ireductibila total simetrică sau o reprezentarea reductibilă din descompunerea căreia apare reprezentarea ireductibilă total simetrică numai o singură dată.

De exemplu, în cazul grupului C_{3v}:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	Recunoaşterea produsului:
A_1A_2	1	1	1	A_1
A_1A_2	1	1	-1	A_2
A_1E	2	-1	0	E
$A_2 \times A_2$	1	1	1	A_1
$A_2 \times E$	2	1	0	E
$E \times E$	4	1	0	$A_1 + A_2 + E$

Aplicarea acestei reguli în chimia cuantică. Integrala $< \psi_i \cdot \psi_j >$ poate fi diferită de zero numai dacă ψ_i, ψ_j fac parte din baza aceleiaşi reprezentări sau a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unor reprezentări care conţin o parte ireductibilă comună. Această concluzie poate fi extinsă şi asupra produşilor de mai mulţi factori. Deci, condiţia neanulării elementelor de matrice $< \psi_i \cdot F \cdot \psi_j >$ este ca funcţia ψ_i şi funcţia $F \cdot \psi_j$ să facă parte din baza aceleaşi reprezentări, sau a unor reprezentări care conţin o parte ireductibilă comună.

3.1.4. Scheme de hibridizare pentru legăturile σ. Molecule de tip AB_2

În cazul configuraţiei liniare cele două legături AB pot fi reprezentate prin doi vectori coliniari de sens opus. Molecula de tip AB_2 face parte din grupul $D_{\infty h}$ ale cărui operaţii se aplică asupra celor doi vectori. Caracterul matricei operatorului poate fi determinat astfel: dacă la o anumită operaţie de simetrie un vector rămâne pe loc, contribuie la caracterul matricei cu o unitate, iar dacă se deplasează, aceasta contribuţie este nulă.

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty$	σ_v	σ_h	i	2S	$C_2 (\perp C_\infty)$
Γ_σ	2	2	2	0	0	0	0

Această reprezentare bidimensională este reductibilă şi se descompune în reprezentări ireductibile:

$$\Gamma_{\sigma^*} = A_{1g} + A_{1u}$$

Din tabelul de caractere (v. Anexa II) al grupului $D_{\infty h}$ rezultă că dintre OA ale atomului A, orbitalele s şi d_{z^2} formează baze ale reprezentării A_{1g}, iar orbitala p_z este baza reprezentării A_{1u}. Din punct de vedere al simetriei, se pot forma:

2 orbitale hibride (OH) din 1 OA s şi 1 OA p_z

sau: 2 orbitale hibride din 1 OA d_{z^2} şi 1 OA p_z

Care din cele două posibilităţi se realizează depinde şi de condiţiile energetice : care din orbitalele s sau d_{z^2} sunt mai aproape de p_z. La elementele din perioada a II-a se întâlneşte numai hibridizarea sp ; la cele din perioada a III-a apare şi hibridizarea dp. În oricare din variante, în final se obţin 2 OH de forma alungită, având axa C_∞ coliniară cu z, cu centrul de greutate al sarcinii electronice în afara nucleului A – hibridizarea *di gonală*. Ea se întâlneşte la combinaţiile covalente de beriliu BeX_2, în combinaţiile nesaturate cu legătura triplă (acetilenă, nitrili). OH_{sp} au forma:

$$h_1 = a_1\psi_s + b_1\Psi_{p_z} \; ; \qquad h_2 = a_2\psi_s + b_2\Psi_{p_z}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aplicând operaţiile grupului $D_{\infty h}$, se constată că sub acţiunea operatorilor E, C_∞ şi σ_v ambele orbitale rămân invariante, iar sub acţiunea operaţiilor σ_h, i, S_1, S_2, $h_1 \rightarrow h_2$ şi invers:

$\sigma_h \cdot h_1 = h_2$, adică $\sigma_h (a_1\psi_s + b_1\psi_{pz}) = a_1\sigma_h \cdot \psi_s + b_1\sigma_h \cdot \psi_{pz} =$

$= a_1\psi_s - b_1\psi_{pz} = h_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_{pz}$

De unde rezultă, $a_1 = a_2$ si $b_1 = -b_2$.

Deoarece cele două funcţii hibride trebuie să fie ortogonale, $a_1b_1 + a_2b_2 = 0$

$$a_1^2 = b_1^2$$

Împreună cu condiţia de normare

$< h_1/h_2 > = < (a_1\psi_s + b_1\psi_{pz} / a_1\psi_s + b_1\psi_{pz}) > = a_1^2 + b_1^2 \Rightarrow 2a_1^2 = 1$

Pentru $a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ se obţin $h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{pz})$; $h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{pz})$

Molecule de tip AB_3 . Pentru conformaţia plană, cei trei atomi B sunt în vârfurile unui triunghi echilateral, iar molecula face parte din grupul D_{3h}. Efectuând operaţiile de simetrie ale grupului, se află reprezentarea tridimensională care are la bază cele trei legături σ.

D_{3h}	E	$2C_3$	σ_h	$3C_2$	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	3	0	3	1	0	1

De observat: Caracterele matricii operatorilor sunt egale cu numărul atomilor care rămân pe loc la efectuarea operaţiei respective [2-4].

Utilizând tabelul de caractere al grupului D_{3h} efectuăm descompunerea reprezentării reductibile Γ_σ în reprezentări ireductibile:

$$\Gamma_\sigma = A'_1 + E$$

Reprezentarea A'_1 are ca bază orbitalele S, d_{z^2} .

Reprezentarea E are orbitalele (p_x, p_z) împreună sau (d_x^2- $_y^2$, d_{xy}) împreună.

Deci, la obţinerea orbitalelor hibride trebuie să se folosească o orbitală de simetrieA_1' şi 2 orbitale care formează baza reprezentării ireductibile E.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din acest punct de vedere, avem următoarele posibilităţi de hibridizare:

Posibilităţile de hibridizare sunt determinate şi de apropierea energetică a orbitalelor respective. Pentru elementele din perioada a II-a, se realizează hibridizarea sp^2 – *trigonală*. Ea apare în toate combinaţiile organice cu dublă legătură, orbitala $2p_z$ a carbonului rămânând disponibilă pentru formarea legăturilor π. În perioadele superioare pot apărea şi celelalte tipuri de hibridizare. Forma funcţiilor hibride poate fi aflată pe baza aceloraşi reguli ale simetriei.

Pentru cazul hibridizării sp^2, funcţiile orbitalelor hibride au forma:

$$h_i = a_i\psi_s + b_i\psi_{px} + c_i\psi_{py} \quad \text{pentru} \quad i = 1, 2, 3$$

Considerăm legătura 1 şi axa de simetrie a orbitalei 1 coliniare cu axa x. Pentru aflarea coeficienţilor utilizăm pe lângă condiţiile de ortonormare şi faptul că prin efectuarea operaţiei C_3 orbitala $h_1 \rightarrow h_2 \rightarrow h_3$, iar prin efectuarea operaţiei σ_{xz} orbitala $h_2 \rightarrow h_3$ şi invers.

Deoarece orbitala h_1 este coliniară cu x, orbitala p_y nu poate contribui la această orbitală hibridă, deci

$$c_1 = 0 \quad h_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{px}$$

Aplicăm C_3 asupra lui h_1, rezultă:

$$C_3h_1 = C_3(a_1\psi_s + b_1\psi_{px}) = a_1C_3\psi_s + b_1C_3\psi_{px} = h_2$$

Orbitala ψ_s este invariantă faţă de C_3, iar ψ_{px} se transformă sub acţiunea lui C_3 în combinaţia liniară:

$$\hat{C}_3\psi_{px} = -\frac{1}{2}\psi_{px} - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{py}.$$

în conformitate cu relaţia: $C_3 = \begin{pmatrix} 1/2 & -3/2 & 0 \\ 3/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Se obţine astfel :

$$C_3h_1 = a_1\psi_s - \frac{1}{2}\, b_1\psi_{px} - \frac{\sqrt{3}}{2}\, b_1\psi_{py} = a_2\psi_s + b_2\psi_{px} + c_2\psi_{py}.$$

adică $a_1 = a_2$ $\qquad b_1 = -2b_2$ $\qquad 2c_2 = \sqrt{3}\ b_1.$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă aplicăm operatorul σ_{xz} asupra lui h_2, rezultă:

$$\sigma_{xz}h_2 = \sigma_{xz}(a_2\psi_s + b_2\psi_{px} + c_2\psi_{py}) = a_2\sigma_{xz}\psi_s + b_2\sigma_{xz}\psi_{px} + c_2\sigma_{xz}\psi_{py} =$$

$$= a_2\psi_s + b_2\psi_{px} - c_2\psi_{py} = a_3\psi_s + b_3\psi_{px} + c_3\psi_{py}$$

Deci, $a_2 = a_3 \quad b_2 = b_3 \quad c_2 = -c_3$

Avem 8 necunoscute şi 6 relaţii. Mai scriem o relaţie de normare şi una de ortogonalitate:

$$< h_2 \cdot h_2 > = a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1$$

$$< h_2 \cdot h_3 > = a_2a_3 + b_2b_3 + c_2c_3 = 0$$

Rezolvând sistemul de 8 ecuaţii, se obţin toţi coeficienţii, şi funcţiile celor trei orbitale hibride *echivalente* se scriu, în final, sub forma:

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\ \psi_s + \frac{2}{\sqrt{6}}\ \psi_{px}.$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{6}}\ \psi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}}\ \psi_{py}.$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\ \psi_s + \frac{1}{\sqrt{6}}\ \psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}}\ \psi_{py}.$$

Funcţia S se repartizează uniform între cele 3 orbitale hibride. Orbitala ψ_{py} se împarte între două orbitale hibride tot în măsură egală. Orbitalele ψ_{px} contribuie în măsura mai mare la h_1 decât la celelalte două.

În toate cazurile, suma pătratelor coeficienţilor cu care figurează o OA pură în expresia orbitalelor hibride este egală cu 1.

În molecule de formulă generală AB_2C de configuraţie plană, unghiul dintre valenţe diferă de 120° (molecula nu mai aparţine grupului D_3h), iar *cele trei orbitale hibride nu mai sunt echivalente*.

Molecule AB_4

În cazul configuraţiei tetraedrice, molecula face parte din grupul T_d. În reperul cartezian se ia un cub [3] al cărui centru este în origine, cu lungimea muchiei egală cu două unităţi (v. fig. 4). Atomul A se află în centrul cubului,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

atomii B sunt în vârfurile tetraedrului regulat înscris în cub. Cei patru vectori corespnzători orbitalelor hibride sunt echivalenţi, fiind orientaţi spre atomii B_1, B_2, B_3, B_4 şi permută între ei cu ajutorul operaţiilor de simetrie ale grupului T_d. Vom căuta caracterele operaţiilor în reprezentarea tetradimensională, care are ca bază cele 4 legături σ. În acest scop, se scrie matricea fiecărui operator de simetrie, notând cu r_j (pentru j = 1 - 4) cele 4 legături $\sigma_{A\text{-}B}$ care vor forma baza reprezentării.

Pentru a stabili caracterul matricelor operatorilor de tip C_3, se consideră că C_3 este coliniară cu r_1. Prin rotire, $r_2 \rightarrow r_3$, $r_3 \rightarrow r_4$, $r_4 \rightarrow r_2$.

$$C_3 \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_2 \end{pmatrix} \qquad \text{sau} \qquad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_2 \end{pmatrix}$$

pentru $\hat{C}_2(z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\hat{S}_4(z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ $\hat{\sigma}_d = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

În final, pentru reprezentarea tetradimensională se obţin următoarele caractere:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_σ	4	1	0	0	2

Descompunând această reprezentare reductibilă, se obţine $\Gamma_\sigma = A_1 + T_2$.

Reprezentarea perfect simetrică A_1 are ca bază orbitala S. Reprezentarea tetradimensională T_2 are ca bază orbitalele p_x p_y p_z împreună, sau orbitalele d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} împreună. Deci, vor exista două posibilităţi de hibridizare sp^3 sau sd^3 în funcţie de condiţiile energetice.

La carbon (în perioada a doua) energia orbitalelor 2p este cu ~ 200 kcal mai joasă decât cea a orbitalelor 3d. Dar, în moleculele de tipul MnO_4^-, MnO_4^{-2}, CrO_4^{-2} hibridizarea sd^3 poate să deţină ponderea dominantă. Hibridizarea sp^3 se întâlneşte la toate combinaţiile saturate ale carbonului în acord deplin cu modelul tetraedric al atomului de carbon elaborat de Le Bel şi Van't Hoff.

Pentru stabilirea coeficienţilor din expresia fracţiilor hibride, în cazul hibridizării sp^3 se pot aplica nişte raţionamente simple (în cazul general, se aplică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

operaţiile de simetrie asupra funcţiilor scrise sub forma generală şi se ţine cont de condiţiile de ortogonalitate şi normare) [2-4].

Orbitala s se repartizează între cele 4 orbitale echivalente, deci, coeficientul funcţiei ψ_s va fi 1/2 în toate cazurile. Vectorul asociat unei orbitale s formează unghiuri egale cu axele de coordonate, cele 3 orbitale p au aceeaşi contribuţie în orbitala hibridă, coeficienţii lor fiind 1/2. Semnul funcţiei s este în toate orbitalele hibride plus, coeficientul pozitiv. La orbitalele p, începând cu a doua funcţie hibridă, câte două au semnul negativ (datorită condiţiei de ortogonalitate).

Moleculele de tip AB_4 în configuraţia plan pătratică aparţin unui grup de simetrie D_{4h} (v. moleculele $AuCl_4^-$, $Ni(CN)_4^{-2}$, XeF_4, complecşii Pt(II)). În acest caz, reprezentarea obţinută pentru legăturile σ:

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

Baza reprezentării A_{1g} o pot forma orbitalele s sau d_{z^2} ; baza reprezentării B_{1g} este orbitala $d_{x^2-y^2}$. Orbitalele p_x şi p_y formează baza reprezentării ireductibile E_u. Deci, se vor putea întâlni hibridizări de tipul: dsp^2, d^2p^2 în funcţie de condiţiile energetice.

Moleculele AB_5

Aceste molecule au, de obicei, o configuraţie de bipiramidă trigonală în care se pot distinge 2 sisteme de legături σ echivalente (unul format din 3 legături în planul ecuatorial xy cu unghiuri de 120°, celălalt conţine 2 legături coliniare cu axa z – v. fig. 5).

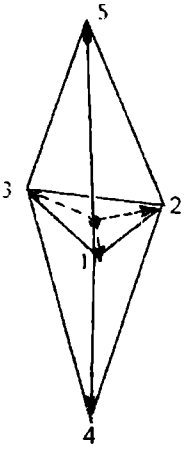


Fig. 5. Reprezentarea vectorilor legăturilor σ în molecula AB_5.

Molecula aparţine grupului de simetrie D_{3h}. Efectuând operaţiile de simetrie asupra vectorilor asociaţi cu legăturile σ, se obţin 2 reprezentări reductibile:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{123}	3	0	1	3	0	1
Γ_{45}	2	2	0	0	0	2

Prin descompunerea reprezentărilor reductibile se obţin:

$$\Gamma_{123} = A_1' + E' \qquad \Gamma_{45} = A_1' + A_2''$$

Bazele acestor reprezentări:

$$A_1' : S,\ d_{z^2} \qquad A_2'' : p_z \qquad E' : (p_x p_y) \text{ şi } (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$$

Deoarece în ambele sisteme de legături echivalente este necesară o orbitală de simetrie A_1', la hibridizare va fi folosită şi o orbitală s şi una d_{z^2}. Orbitalele de simetrie E' sunt necesare numai pentru formarea sistemului ecuatorial. Astfel, că se pot întâlni hibridizarea sp^3d sau hibridizarea d^3sp ($MoCl_5$).

Funcţiile celor 5 orbitale:

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \sin\alpha\psi_s - \cos\alpha\psi_{dz^2} - \frac{2}{\sqrt{6}}\ \psi_{px}$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \sin\alpha\psi_s - \cos\alpha\psi_{dz^2} - \frac{1}{\sqrt{6}}\ \psi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}}\ \psi_{px}$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \sin\alpha\psi_s - \cos\alpha\psi_{dz^2} - \frac{1}{\sqrt{6}}\ \psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}}\ \psi_{px}$$

$$h_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\alpha\psi_s + \sin\alpha\psi_{dz^2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\ \psi_{pz}$$

$$h_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\alpha\psi_s + \sin\alpha\psi_{dz^2} - \frac{1}{\sqrt{2}}\ \psi_{pz}.$$

Valoarea lui α care determină contribuţia orbitalelor s şi d_{z^2} la cele două sisteme de legături echivalente este determinată de condiţiile energetice concrete din molecula şi este strâns legată de raportul dintre cele două distanţe A – B corespunzătoare sistemului ecuatorial şi apical.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Molecule AB_6

Aceste molecule au o configuraţie octaedrică, aparţinând grupului O_h. Se asociază legăturilor A – B (echivalente) câte un vector. Efectuând operaţiile grupului (v. figura 7), se obţine reprezentarea reductibilă aferentă:

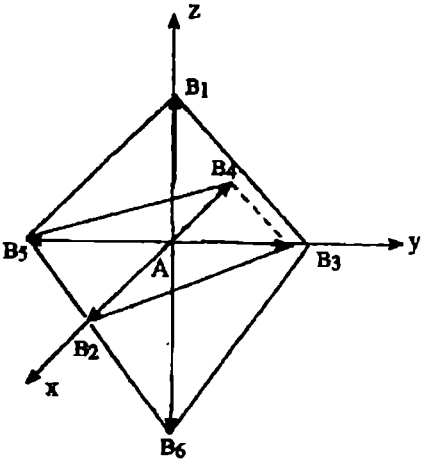


Fig. 7. Reprezentarea vectorilor legăturilor echivalente în molecula AB_6.

O_h	E	$8C_2$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma\sigma$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Prin descompunerea în reprezentări ireductibile, se obţine:

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

OA ale atomului central vor constitui baza acestor reprezentări ireductibile.

$$A_{1g} : s;\ E_g (d_{z^2}, d_{x^2-y^2}) : (p_x p_y p_z)$$

Hibridizarea va fi sp^3d^2 pentru cazul când A este atom al perioadei a treia (S în SF_6), respective d^2sp^3 pentru atomi centrali din perioadele superioare (de exemplu, complecşii octaedrici ai metalelor tranziţionale cu 6 liganzi identici).

Pentru a obţine coeficienţii orbitalelor atomice în orbitalele hibride, se foloseşte următorul raţionament:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Funcţia ψ_s se repartizează uniform între cele 6 legături σ, deci va avea coeficientul $\frac{1}{\sqrt{6}}$, funcţia $d_{x^2-y^2}$ se repartizează tot uniform între cele patru legături din planul xy, având valoarea absolută a coeficientului 1/2 . Orbitalele p contribuie la cele două legături axiale cu coeficienţii ±1/2. Deoarece orbitala d_{z^2} are o contribuţie mai mare de-a lungul axei z şi una mai mică în planul xy, cu valori determinabile din condiţia de normare, funcţiile hibride vor fi:

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{pz} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{dz^2};$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{pz} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{dx^2-y2} - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{dz^2};$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py} - \frac{1}{2}\psi_{dx^2-y2} - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{dz^2};$$

$$h_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{px} + \frac{1}{2}\psi_{dx^2-y2} - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{dz^2};$$

$$h_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{px} - \frac{1}{2}\psi_{dx^2-y2} - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{dz^2};$$

$$h_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{pz} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{dz^2}.$$

3.1.5. Aspecte de simetrie ale MOM în varianta LCAOMO la molecule cu legături σ şi π delocalizate

3.1.5.1. Sinteza metodelor Huckel şi Wheland [5, 6]

Din partea de structură moleculară la nivelul anului II s-a reţinut că se definesc OM ca funcţii de forma:

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^{n} C_{ij}\psi_j$$

(combinaţii liniare de orbitale atomice – LCAO)
Determinantul secular

$$|H_{ij} - S_{ij}\varepsilon| = 0$$

corespunde unei ecuaţii de ordin n în energie cu elementele caracteristice:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

H_{ij} → $i = j \Rightarrow \alpha$ sau E_0; $i = j \pm 1 \Rightarrow \beta$; $i = j \pm 2 \Rightarrow 0$

S_{ij} → $i = j$ $S_{ii} = 1$; $i \neq j$ $S_{ij} = 0$ (aprox. Huckel); $i = j \pm 1$ $S_{ij} = 0{,}25$; $i = j \pm 2{,}3$ $S_{ij} = 0$ (aprox. Wheland)

Metoda LCAO – MO dă posibilitatea aflării orbitalelor moleculare şi a nivelelor de energie aferente. Se constată o dispunere simetrică a orbitalelor liante şi antiliante în raport cu nivelul $\alpha = 0$ în metoda Huckel. Prin luarea în considerare a valorii integralei de suprapunere $S_{ij} \neq 0$ pentru vecini de ordinul 1 în metoda Wheland, creşterea energiei afectează mai mult orbitalele de antilegătură, dispărând simetria dispunerii nivelelor în raport cu nivelul $\alpha = 0$. Acest fapt are importanţă pentru calculul proprietăţilor spectrale şi mai mici repercusiuni asupra calculului densităţilor de sarcină şi ordinelor de legătură.

În cazul heteroatomilor, notaţi cu X:

$H_{xx} = \alpha + h_x\beta$ unde h_x este corelabil cu electronegativitatea heteroatomului.
Există, de asemeni, relaţii empirice de forma $h_x = f(r_{c-x})$
$H_{C-X} = k_{CX}\beta$ unde k_{CX} este corelabil cu energiile de legatură:

$$k_{c-x} = \frac{E_{C=X} - E_{C-X}}{E_{C=C} - E_{C-C}}$$

3.1.5.2. Consideraţii de simetrie în metoda LCAO - MO

Consideraţiile de simetrie decurgând din teoria grupurilor simplifică aflarea OM şi a nivelelor de energie aferente, reducând problema la rezolvarea unor ecuaţii seculare de ordin inferior [2]. Se poate folosi următorul procedeu practic în care se pot deosebi patru etape:

Etapa 1. Se determină după algoritmul cunoscut grupul de simetrie din care face parte molecula şi eliminând planul corespunzător planului moleculei se află grupul simplificat cu care se poate lucra.

Etapa 2. Se determină reprezentarea reductibilă a sistemului de legături π delocalizate şi se descompune în reprezentări ireductibile. Caracterul operaţiilor se află astfel: Se efectuează operaţia de simetrie şi caracterul matricii operaţiei va fi egal cu numărul atomilor care rămân pe loc. Prin descompunerea reprezentărilor reductibile în reprezentări ireductibile se află numărul OM de diferite simetrii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etapa 3. Se alcătuiesc aşa numitele *OM de simetrie* care servesc drept funcţii de bază pentru alcătuirea OM. Aceste orbitale de simetrie se obţin după metoda lui Van Vleck în felul următor: Se iau pe rând OA ale atomilor neechivalenţi. De fiecare dată funcţia atomică φ_i se înmulţeşte cu toţi operatorii de simetrie din grup şi se alcătuieşte o combinaţie liniară a funcţiilor obţinute, folosind drept coeficienţi caracterele operaţiilor respective. Se notează funcţia obţinută şi se capătă, astfel, funcţiile de bază sau orbitalele de simetrie de formă generală:

$$\varphi'_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum \chi(R) \hat{R} \Psi_i$$

unde, $\hat{R}$ – reprezintă operatorul de simetrie din grupul simplificat.

Etapa 4. Se iau orbitalele de simetrie corespunzătoare aceleiaşi reprezentări ireductibile şi se alcătuiesc combinaţii liniare ale lor, folosind metoda variaţională, adică scriind şi rezolvând câte o ecuaţie seculară pentru fiecare reprezentare ireductibilă. Soluţiile ne dau tocmai energiile OM şi calculând coeficienţii corespunzători, se află funcţia fiecărei OM.

3.1.5.3. OM la molecula de benzen

Deoarece în etapa elementară de studiu a metodelor chimiei cuantice s-a făcut exemplificarea metodei Huckel la molecula de C_6H_6, se tratează aceeaşi moleculă prin prisma consideraţiilor care decurg din teoria grupurilor [2].

Etapa 1. Molecula C_6H_6 corespunde formulei generale ciclice C_nH_n şi aparţine grupului de simetrie D_{6h}. Eliminând planul molecular [2, 5], se ajunge la grupul simplificat C_6 (v. Anexa II), ale cărui operaţii se aplică.

Etapa 2. Ţinând cont de tabelul de caractere ale grupului C_6 (v. Anexa II), se obţine:

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
Γ_σ	6	0	0	0	0	0

Deci, $\chi(E) = 6 = n$. Reprezentarea reductibilă Γ_φ se descompune în reprezentări ireductibile:

$$\Gamma_\varphi = A + B + E_1 + E_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etapa 3. Deoarece fiecare OM este baza unei reprezentări ireductibile monodimensionale, se pot scrie imediat combinații liniare de tipul:

$$\varphi'_i = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_n \chi(R) \hat{R} \Psi_i$$

unde φ_i' sunt funcțiile de bază sau orbitalele de simetrie. În toate cazurile, pătratele coeficienților sunt egale cu unitatea (în cazul coeficienților complecși, condiția de normare este $\Sigma C_i^* C_i = 1$), așa că se pot scrie direct, funcțiile normale luând coeficienții din tabelul de caractere C_6
(v. Anexa II).

$$\varphi_A = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6)$$

$$\varphi_B = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 + \psi_5 - \psi_6)$$

$$\varphi_{E_{1a}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1 + \varepsilon_{\psi 2} - \varepsilon^*_{\psi 3} - \psi_4 - \varepsilon\psi_5 - \varepsilon^*\psi_6) \text{ unde } \varepsilon^* = \exp (\pm 2\pi i/6)$$

$$\varphi'_{E_{1b}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1 + \varepsilon^*\psi_2 - \varepsilon\psi_3 - \psi_4 - \varepsilon^*\psi_5 + \varepsilon\psi_6)$$

$$\varphi'_{E_{2a}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1 - \varepsilon^*\psi_2 - \varepsilon\psi_3 + \psi_4 - \varepsilon^*\psi_5 - \varepsilon\psi_6)$$

$$\varphi'_{E_{2b}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1 - \varepsilon\psi_2 - \varepsilon^*\psi_3 + \psi_4 - \varepsilon\psi_5 - \varepsilon^*\psi_6)$$

Calculul energiei orbitalelor duce la
$\varepsilon_A = 2\beta$ $\varepsilon_{E1} = \beta$ $\varepsilon_{E2} = -\beta$ $\varepsilon_B = -2\beta$ (v. probleme propuse). Deoarece β este negativ, se va ajunge la diagrama simetrică a nivelelor de energie, cunoscută din anul II și după completarea cu electroni la calculul energiei π:

$$E_\pi = 8\beta$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etapa 4. Există două perechi de OM de aceeaşi energie în expresia cărora figurează coeficienţi complecşi. Se pot obţine câte două combinaţii liniare ortonormate cu coeficienţi reali de aceeaşi simetrie şi energie.

$$\psi_{E_{1a}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi'E_{1a} + \varphi'E_{1b}) \qquad \text{şi} \qquad \psi_{E_{1b}} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\varphi'E_{1a} - \varphi'E_{1b})$$

$$\psi_{E_{2a}} = \frac{1}{2}(\varphi'E_{2a} + \varphi'E_{2b}) \qquad \text{şi} \qquad \psi_{E_{2b}} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\varphi'E_{2a} - \varphi'E_{2b})$$

În final, în locul celor 4 OM cu coeficienţi complecşi rezultă următoarele OM cu coeficienţi reali:

$$\varphi_{E_{1a}} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - 2\psi_4 - \psi_5 + \psi_6)$$

$$\varphi_{E_{1b}} = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3 - \psi_5 - \psi_6)$$

$$\varphi_{E_{2a}} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + 2\psi_4 - \psi_5 - \psi_6)$$

$$\varphi_{E_{2b}} = \frac{1}{2}(\psi_2 - \psi_3 + \psi_5 - \psi_6)$$

Pe baza funcţiilor φ_A, φ_B, $\varphi_{E_{1a}} - \varphi_{E_{1b}}$ se pot construi diagramele OM date în figura 8.

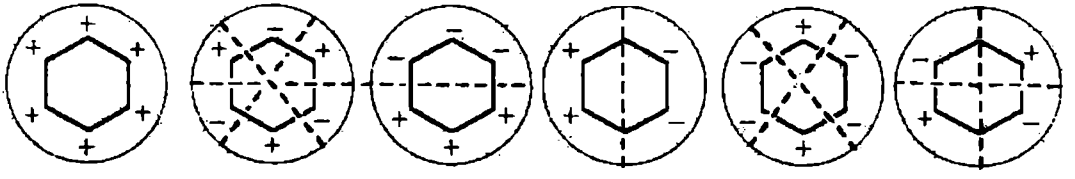


Fig. 8. Diagramele orbitalelor moleculare pentru benzen

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceste reprezentări justifică faptul că pentru hidrocarburile ciclice C_nH_n, din care face parte şi benzenul, încadrabile în grupurile punctuale D_{nh}, respectiv în grupurile simplificate C_n, expresia generală a orbitalei moleculare are forma:

$$\varphi_{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{n}} - \sum_{\mu} e \pm \frac{2\pi l \mu}{n} \psi_{\mu}$$

unde n – numărul atomilor de carbon care pun în conjugare electroni
ψ_{μ} – orbitala atomică a centrului μ,

unde $l = 0, \pm 1, \pm 2$ până la $\frac{n}{2}$ pentru n par

$\frac{n-1}{2}$ pentru n impar

Pentru energie, în rezolvarea determinantului se ajunge la expresii de forma dată în continuare:

Pentru $\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} = x$ rezultă $x = -3 \cos \frac{2\pi k}{n}$ unde k este un număr întreg şi pozitiv care variază între $1 \rightarrow n$.

Pentru hidrocarburi polienice :

$$\varphi_k = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{\mu} \sin \frac{k\pi\mu}{n+1} \psi_{\mu}$$

iar

$$x = -2 \cos \frac{k\pi}{n+1}$$

Se observă cum considerentele bazate pe teoria grupurilor duc la scrierea foarte uşoară a funcţiilor care exprimă OM.

3.1.6. Probleme rezolvate şi propuse pentru aplicarea metodei LCAO - MO

1. Pentru butadienă, să se scrie şi să se rezolve determinantul secular prin metoda Huckel, obţinând apoi energia de delocalizare şi energia corespunzătoare primei tranziţii din spectrul de absorbţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

R: $E_1 = \alpha + 1{,}62\beta \quad E_2 = \alpha + 0{,}62\beta \quad E_3 = \alpha - 0{,}62\beta \quad E_4 = \alpha - 1{,}62\beta$
$E_{deloc} = 0{,}472\beta \quad \Delta E = E_3 - E_2 = \alpha - 0{,}62\beta - (\alpha + 0{,}62\beta) = -1{,}24\beta$

2. Pentru butadienă, se cere rezolvarea determinantului secular scris în aproximaţia Wheland (S = 0,25) şi calculul energiei corespunzătoare primei tranziţii din spectrul de absorbţie.

Rezolvare :

Ecuaţia seculară este

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - S\varepsilon & 0 & 0 \\ \beta - S\varepsilon & \alpha - \varepsilon & \beta - S\varepsilon & 0 \\ 0 & \beta - S\varepsilon & \alpha - \varepsilon & \beta - \varepsilon \\ 0 & 0 & \beta - S\varepsilon & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} = 0$$

Luăm $\alpha = 0$ şi împărţind fiecare termen cu $\beta - S\varepsilon$, introducând parametrul $m = -\frac{\varepsilon}{\beta - S\varepsilon}$ ecuaţia seculară devine:

$$\begin{pmatrix} m & 1 & 0 & 0 \\ 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 \\ 0 & 0 & 1 & m \end{pmatrix} = m^4 - 3m^2 + 1 = 0$$

Această ecuaţie are rădăcinile: $m_{1,2} = \pm 1{,}62$
$m_{3,4} = \pm 0{,}6$

Introducând aceste valori şi făcând explicitarea lui $\varepsilon = \frac{-m}{1 - mS}\beta$, obţinem pentru S = 0,25 următoarele nivele energetice:

$\varepsilon_1 = +1{,}152\beta \quad \varepsilon_2 = +0{,}535\beta \quad \varepsilon_3 = -0{,}731\beta \quad \varepsilon_4 = -2{,}717\beta$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece vor fi ocupate nivelele corespunzătoare lui ε_1, ε_2, tranziţia e mai probabilă în spectrul de absorbţie va corespunde lui $\Delta\varepsilon = \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = -0{,}731\beta - 0{,}535\beta = -1{,}266\beta$. Deci, energia primei tranziţii de absorbţie creşte în aproximaţia Wheland în raport cu Hűckel.

3. Să se obţină nivele de energie corespunzătoare orbitalelor moleculare în molecula de butadienă, aplicând noţiunile de teoria grupurilor.

Rezolvare:

Etapa 1.

În molecula de butadienă, forma *trans* $C_1 = C_2 - C_3 = C$ care aparţine grupului C_{2h}, atomii 1, 4, respectiv 2,3 sunt echivalenţi. Aceasta va determina nişte coeficienţi ai OA apartenente cu aceeaşi valoare absolută. Grupul simplificat al moleculei este C_2.

Etapa 2. Pentru grupul simplificat C_2, din Anexa II extragem tabelul de caractere şi determinăm reprezentarea reductibilă a sistemului de legături π delocalizate:

C_2	E	C_2	
A	1	1	$x^2 - y^2$,
B	1	-1	xz yz
Γ_π	4	0	

$$\chi(E) = 4; \quad \chi(C_2) = 0$$

Reprezentarea reductibilă se descompune în reprezentări ireductibile, conform relaţiei

$$a_i = \frac{1}{h} \sum \chi_i(R_k)\chi(R_k)$$

Folosind tabelul de caractere al grupului simplificat:

$$\left.\begin{aligned} a_A &= \frac{1}{2}\,[1.4 + 1.0] = 2 \\ a_B &= \frac{1}{2}\,[1.4 - 1.0] = 2 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \Gamma_\pi = 2A + 2B$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci, vom avea 4 OM, câte două pentru reprezentarea monodimensională A şi pentru reprezentarea monodimensională B.

Etapa 3. Se aleg OA ale atomilor neechivalenţi şi se înmulţesc funcţiile lor, pe rând, cu toţi operatorii de simetrie din grup, alcătuind combinaţia liniară a funcţiilor obţinute, folosind drept coeficienţi caracterele operatorilor respectivi, conform relaţiei:

$$\varphi'_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_N \chi(R) \hat{R} \Psi_i$$

Luăm atomii neechivalenţi 1, 2, alcătuind o bază de simetrie din orbitale ψ_i:

$$\varphi'_{A1} = \chi_A(E)E\psi_1 + \chi_A(C_2)\hat{C}_2\psi_1 = 1\cdot\psi_1 + 1\cdot\psi_4 = \psi_1 + \psi_4$$

$$\varphi''_{A2} = \chi_A(E)E\psi_2 + \chi_A(C_2)\hat{C}_2\psi_2 = \psi_2 + \psi_3$$

La fel se obţin şi funcţiile de bază aparţinând reprezentării B:

$$\left.\begin{aligned} \varphi'_{B1} &= \chi B(E)E\psi_1 + \chi_B(C_2)C_2\psi_1 = \psi_1 = \psi_4 \\ \varphi''_{B2} &= \chi_B(E)E\psi_2 + \chi_B(C_2)C_2\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 \end{aligned}\right\}$$

aceste orbitale sunt antisimetrice faţa de C_2.

Normând aceste funcţii, rezultă:

$$\varphi'_{A1} = \frac{1}{2}(\psi_1 + \psi_4); \qquad \varphi'_{A2} = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3)$$

$$\varphi'_{B1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_4); \qquad \varphi'_{B2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3)$$

Etapa 4.

Se iau orbitalele de simetrie corespunzătoare aceleiaşi reprezentări ireductibile şi se alcătuiesc combinaţii liniare ale lor folosind metoda variaţională, adică scriind şi rezolvând câte o ecuaţie seculară pentru fiecare reprezentare ireductibilă. Rădăcinile acestor ecuaţii seculare ne dau energiile OM. Pentru a putea scrie cele 2 ecuaţii seculare trebuie calculate elementele de matrice H_{ij}.

În calculul lor se foloseşte aproximaţia Hűckel, luând $\alpha = 0$. Pentru reprezentarea A se obţin valorile:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$H_{11} = \int \varphi'_{A1} / H / \varphi'_{A1}\, dV = \frac{1}{2} < (\psi_1 + \psi_4)\, H(\psi_1 + \psi_4) > = \alpha_{CC} = 0$$

$$H_{12} = < \varphi'_{A1} / H / \varphi'_{A2} > = \frac{1}{2}\, (\psi_1 + \psi_4) H(\psi_2 + \psi_3) = -\, \frac{1}{2}(\beta + \beta) = \beta = H_{21}$$

$$H_{22} = <\varphi' A_2 / H / \varphi'_{A2} > = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3) H(\psi_2 + \psi_3) = \frac{1}{2}(2\alpha + 2\beta) = \alpha + \beta \;\longrightarrow\; \beta$$

Ecuaţia seculară :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E & \beta \\ \beta & \beta - E \end{vmatrix} \xrightarrow[\text{împărţire cu } \beta]{\text{prin}} \begin{vmatrix} -K & 1 \\ 1 & 1 - K \end{vmatrix} = K^2 - K - 1$$

$(K = E/\beta)$

Prin rezolvarea ecuaţiei de gradul II:

$$K_{12} = \frac{1 \pm \sqrt{1+4}}{2} = \frac{1 \pm 2{,}23}{2}$$

$1{,}165\beta \rightarrow E_1$

$-0{,}615\beta \rightarrow E_3$

Acestea coincid cu valorile obţinute pe calea clasică.
Pentru reprezentarea de tip B, determinantul secular are forma :

$$\begin{vmatrix} -E & \beta \\ \beta & -\beta + E \end{vmatrix}$$

care rezolvat in acelaşi mod conduce la valorile $+0.615\beta$ corespunzător la E_2 şi $-1.618\,\beta$ corespunzător la E_4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci, determinantul de ordin 4 s-a redus la 2 determinanți de ordin 2. Se regăsește energia de delocalizare $\Delta E_{deloc} = 0,48\beta = -9$ kcal/mol (pentru $\beta = -18,75$ kcal/mol).

4. Să se afle coeficienții în OM de legătură a butadienei, folosind metoda clasică a substituției rădăcinilor ecuației seculare în determinant sau folosind formula dată pentru aflarea formei funcții $OM\varphi_1$ la hidrocarburi polienice.

R :

$C_{11} = 0,371 \quad C_{21} = 0,600 \quad C_{31} = 0,600 \quad C_{41} = 0,371$

Și aici rezultă echivalența centrelor 1, 4, respectiv 2, 3 din starea fundamentală.

5. Să se obțină nivelele energetice ale moleculei de ciclobutadienă, folosind metoda geometrică Hückel.

R :

$E_1 = \alpha + 2\beta \quad E_2 = E_3 = \alpha = 0 \quad E_4 = \alpha - 2\beta$

3.1.7. Metoda DelRe

În 1958 DelRe a propus o aplicare a metodei LCAOMO la legăturile σ, considerând efectul inductiv exercitat asupra unei legături de către restul moleculei [6].

Pentru legătura localizată AB, orbitala OM de legătură se aproximează astfel :

$$\varphi_{AB} = C_A\psi_A + C_B\psi_B$$

unde ψ_A, ψ_B sunt orbitalele atomilor A și B.

Pentru determinare coeficienților C_A, C_B se scrie ecuația seculară:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

în care DelRe neglijează integralele S_{AB}, S_{BA}, iar pentru integralele de schimb ia în considerare efectul inductiv, tratându-l ca pe o perturbație cu ajutorul unor parametrii empirici:

$$H_{ii} = \alpha + \delta_i\beta$$
$$H_{ij} = \varepsilon_{ij}\beta$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde: α- este valoarea medie a energiei calculate cu ajutorul funcției ψ_i, care poate fi luată ca punct de zero al scării de energie,

β - unitatea în care se exprimă energia.

ε_{ij} - este independent față de restul moleculei. Acest parametru depinde univoc de natura celor 2 atomi între care se formează legătura.

δ_i – este un parametru care se compune dintr-o valoare caracteristică atomului i și suma contribuțiilor aduse de legaturile în care el este angajat direct :

$$\delta_i = \delta_i^0 + \sum_j \gamma_{ij}\delta_j,$$ unde δ_i^0 și γ_{ij} sunt parametri empirici.

Deci, trebuie să se determine un parametru δ_i pentru fiecare atom, câte un parametru ε_{ij} pentru fiecare legătură și câte un parametru inductiv γ_{ij} pentru fiecare legătură. Parametrii inductivi nu sunt simetrici $\gamma_{ij} \neq \gamma_{ji}$.

Se consideră apariția unei sarcini suplimentare a atomului i datorate legăturii cu j:

$$Qi(j) = \frac{\delta_j - \delta_i}{2\varepsilon_{ij}}$$

Relația pentru calculul sarcinii suplimentare este utilizată cu foarte bune rezultate pentru calculul momentului de dipol al legăturii: $\mu_i(j) = r_{ij}(j)Q_{i(j)}$

unde r_{ij} – distanța între parteneri.

Pornind de la un număr mare de date experimentale despre momente de dipol ale combiniilor organice saturate DelRe a obținut parametrii δ_i^0, δ_j^0, ε_{ij}, γ_{ij}, γ_{ji} pentru principalele tipuri de legături δ frecvențe în aceste combinații :

C – H, C – C, C – N, C – O, C – F, C – Cl, N – N, O-H

Aceşti parametrii sunt dați în tabelul 3.

Tabel 3. **Parametri DelRe**

i	δi	i-j	γij	γji	εij
C	0,12	C-C	0,1	0,1	1
N-(C)	0,38	C-H	0,3	0,4	1
(C)-N-(C)	0,3	C-F	0,1	0,1	0,85
H2N-(C)	0,24	C-Cl	0,2	0,4	0,60
O	0,28	C-Br	0,2	0,4	0,45
O(H)	0,4	C-1	0,2	0,4	0,45
F	0,57	C-O	0,1	0,1	0,7
Cl	0,35	C-N	0,1	0,1	0,7
Br	0,27	N-N	0,3	0,4	0,60
I	0,25	O-H	0,3	0,4	0,45

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aplicații

1. Să se scrie sistemul de ecuații corespunzător parametrului δ pentru moleculele CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl, $CHCl_3$, CCl_4 folosind datele din tabelul 3.

2. Să se scrie ecuațiile corespunzătoare sarcinilor suplimentare pentru cazul legăturilor C-H, C- Cl în moleculele CH_4, CH_2Cl_2, CCl_4.

3. Știind lungimea legăturilor C-H, C-Cl de 1,08 Å, respectiv 1,76 Å, să se calculeze momentele legăturilor C-H, C-Cl.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. APLICAȚIILE TEORIEI GRUPURILOR ȘI SIMETRIEI MOLECULARE ÎN INTERPRETAREA METODELOR EXPERIMENTALE

4.1. Bazele teoretice ale spectroscopiei moleculare

4.1.1. Clasificarea metodelor spectroscopiei moleculare

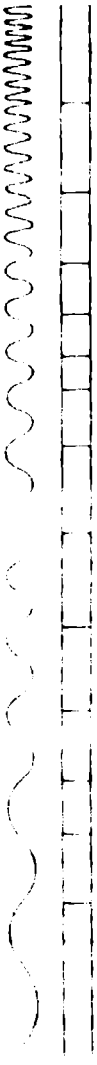
Înainte de a examina aplicațiile teoriei grupurilor pentru interpretarea mai aprofundată în raport cu cunoștințele generale de structură moleculară [7, 8] a unor tipuri de spectre moleculare este utilă o clasificare a metodelor spectroscopiei moleculare cu indicarea naturii tranzițiilor spectrale observate și a domeniului de lungimi de undă specifice conform schemei 4.

Schema 4. Spectre moleculare.

Metoda de obținere		λ	Tipuri de tranziții spectrale	Observații
Emisie	**Absorbție**			
Radiotermoluminiscență (RTL)		γ	Tranziții electronice în straturi profunde	Electronii moleculei pot fi expulzați
	Spectroscopie fotoelectronică (ESCA)	X	Tranziții vibraționale Tranziții rotaționale	
	Absorbția moleculară în UV-Viz	UV depărtat UV apropiat Viz	Tranziții electronice în straturi periferice Tranziții vibraționale Tranziții rotaționale	Spectre electronice complexe cu benzi late în UV-Viz
Fluorescența Fosforescența (Raman) Chemiluminiscență Electrochemiluminiscență				
	Absorbția moleculară în IR	IR apropiat	Tranziții vibraționale Tranziții rotaționale	
		IR depărtat	Tranziții rotaționale	
	Rezonanță electronică paramagnetică	Microunde	Tranziții de spin electronic	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nu toate tipurile de spectre moleculare vor fi reluate în studiu prin prisma T.G. în limitele actualei programe, dar se consideră utilă această schemă sinoptică [9].
In figura 9 este redat de asemeni spectrul electromagnetic cu specificarea lungimilor de undă şi frecvenţelor corespunzătoare după [10].



	λ/m	ν/Hz
raze cosmice	10^{-14}	10^{22}
raze gama	10^{-11}	10^{19}
raze X	10^{-9}	10^{17}
UV departat	10^{-7}	10^{15}
UV	10^{-7}	10^{15}
VIZ	10^{-6}	10^{14}
IR apropiat	10^{-5}	10^{13}
IR mijlocin	10^{-5}	10^{13} ($\tilde{\nu}$, 10^2 cm^{-1})
IR departat	10^{-4}	10^{12}
microunde	10^{-3}	10^{11}
radar	10^{-2}	10^{10}
televiziune	10^{0}	10^{8}
rezonanta magnetica nucleara	10	10^{7}
radio	10^{2}	10^{6}
curent alternativ	10^{6}	10^{2}

Fig 9. Spectrul electromagnetic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.2. Aplicaţii ale TGS în descrierea spectrelor de vibraţie ale moleculelor poliatomice

4.1.2.1. Proprietăţile de simetrie ale vibraţiilor normale

Mişcarea de vibraţie a moleculelor poliatomice este complexă, aparent neregulată şi aperiodică, rezultat al suprapunerii celor 3N-6 vibraţii normale (pentru moleculele neliniare), respectiv 3N-5 vibraţii normale (pentru moleculele liniare). *Vibraţia normală*, noţiune introdusă încă din cursul general de structură moleculară (la nivelul anului II), poate fi ilustrată cu ajutorul *vectorilor de deplasare*. Aceştia din urmă indică direcţia de deplasare a atomilor pornind de la poziţia de echilibru, lungimea vectorului fiind proporţională cu amplitudinea vibraţiei. Pentru ionul planar CO_3^{-2} numărul de vibraţii normale corespunzător ($3 \cdot 4 - 6 = 6$) poate fi reprezentat cu ajutorul vectorilor de deplasare, ca în figura 10 [2].

Vectorii perpendiculari pe planul figurii s-au reprezentat prin + dacă sunt orientaţi în sus şi prin semnul – dacă sunt orientaţi în jos.

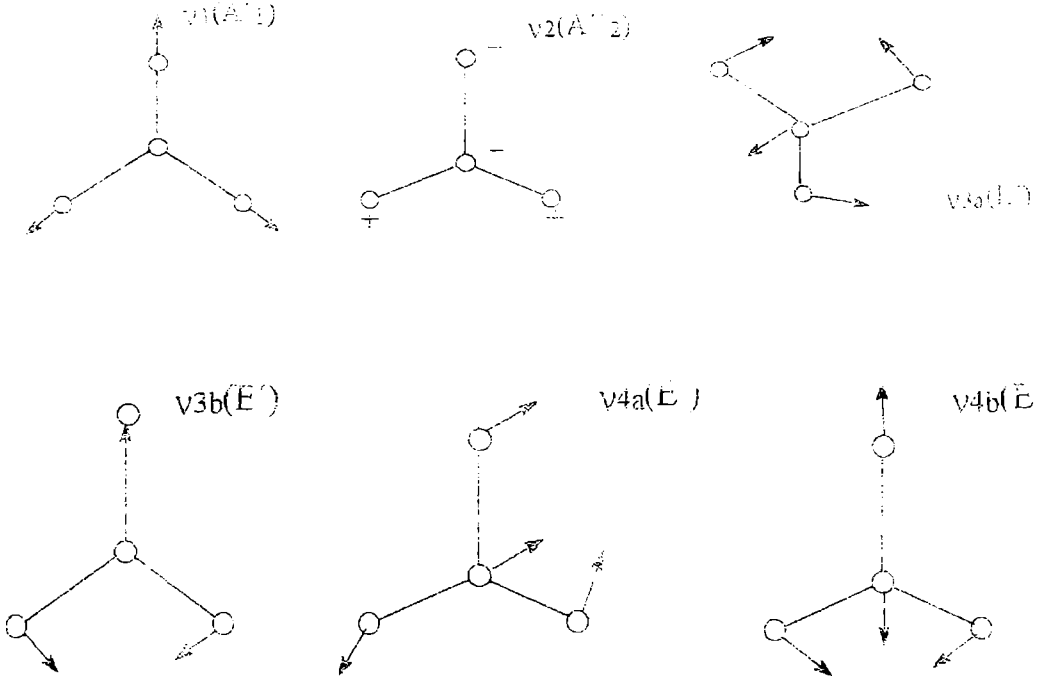


Fig. 10. Vibraţiile normale ale ionului CO_3^{-2}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Modurile de vibraţie normale au două proprietăţi importante:

1. Fiecare vector reprezentând o deplasare instantanee a atomului poate fi privit ca rezultatul unui set de trei *vectori de bază* – 3 vectori ortogonali. (Deci, ionul molecular CO_3^{-2} cu patru atomi are patru vectori de deplasare, care la rândul lor se descompun în 12 vectori de bază). Numărul vectorilor de bază coincide cu numărul total de grade de libertate.

2. Fiecare mod normal de vibraţie trebuie să constituie baza unei reprezentări ireductibile a grupului de simetrie din care face parte molecula.

Pentru ionul CO_3^{-2}, care aparţine grupului de simetrie D_{3h} se consideră tabelul de caractere al acestui grup, se ia pe rând fiecare vibraţie, se efectuează asupra ei operaţiile grupului, ajungând să se stabilească cărei reprezentări ireductibile a grupului îi corespunde vibraţia dată. Această apartenenţă este indicată în figura 10 în paranteze după tipul vibraţiei. În cazul general, forma vibraţiilor normale nu este cunoscută şi deci, procedeul schiţat înainte nu poate fi aplicat. Cu ajutorul TG putem afla simetria vibraţiilor normale, fără a cunoaşte forma şi frecvenţa lor caracteristică. Pentru aceasta, se face descompunerea vectorilor de deplasare în vectori de bază.

Această descompunere se poate realiza în mai multe variante, dintre care două sunt importante: descompunerea în deplasări carteziene şi descompunerea în vectori interni de deplasare.

Procedeul general pentru aflarea simetriei vibraţiilor normale este următorul (folosind descompunerea în deplasări carteziene):

Etapa I. Se află reprezentările deplasărilor carteziene calculând numai caracterul blocurilor de pe diagonala matricilor care se referă la atomii care rămân pe loc la aplicarea operaţiei de simetrie respective.

Etapa a II-a. Reprezentarea obţinută se descompune în reprezentările ireductibile ale grupului. Din acestea se elimină reprezentările corespunzătoare translaţiei şi rotaţiei, obţinând în acest fel reprezentările ireductibile ale vibraţiilor normale.

Să aplicăm acest procedeu în cazul ionului molecular CO^{-2}_3.

Pentru a obţine deplasările carteziene, se ataşează la fiecare atom câte un reper cartezian rectangular cu originea în nucleul atomului C_4 şi axele tuturor reperelor paralele. Se obţine o reprezentare 3N dimensională (12) a grupului D_{3h} (v. anexa I). Reperele carteziene ataşate ionului CO^{-2}_3 sunt date în figura 11[2].

Efectul operaţiei de identitate asupra setului de vectori este că fiecare rămâne identic cu sine însuşi. Starea vectorilor după aplicarea operaţiei de simetrie se notează cu indicele prim şi se descrie în termeni corelaţi cu starea vectorilor originari

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

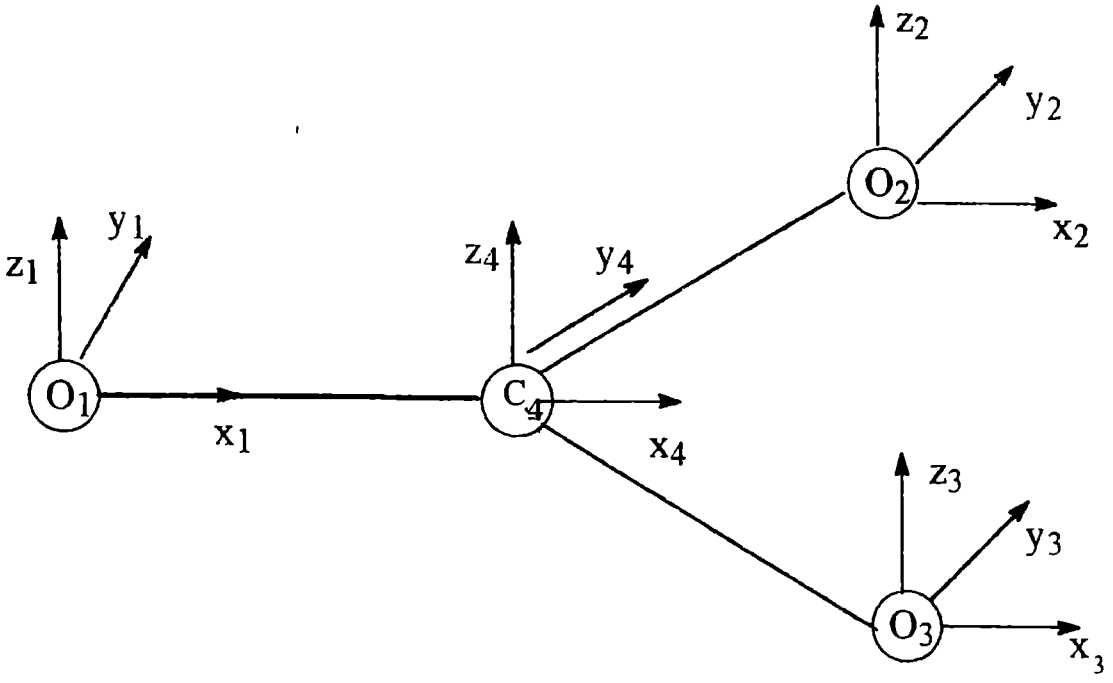


Fig. 11. Reperele carteziene ataşate ionului CO^{-2}_3.

într-o matrice. De exemplu, matricea care descrie efectul operaţiei de identitate asupra setului de deplasări ale coordonatelor carteziene are pe diagonala principală valoarea 1. Astfel, caracterul matricii corespunzător operaţiei de identitate aparţine reprezentării reductibile $\chi(E) = 12$.

Pentru operaţia C_3, dacă efectuăm rotaţia considerând că C_3 este coliniară cu z_4, se observă că numai atomul C_4 rămâne pe loc, restul permută între ei. Făcând acelaşi lucru cu vectorii x şi y, se observă o amestecare a lor, astfel că este valabilă identitatea :

$$\begin{pmatrix} X_1' \\ Y_1' \\ Z_1' \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} X_2' \\ Y_2' \\ Z_2' \end{pmatrix}$$

Adică $X_1' = -\frac{1}{2} X_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot Y_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci, vectorul format din deplasările carteziene $X_1'Y_1'Z_1'$ şi $X_2'Y_2'Z_2'$...se obţine dacă vectorul format din $X_1Y_1Z_1...X_4Y_4Z_4$ se înmulţeşte la stânga cu matricea :

C_3	X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2	X_3	Y_3	Z_3	X_4	Y_4	Z_4
X'_1	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	0	0	0
Y'_1	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$		0	0	0	0	0	0	0
Z'_1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
X'_2	0	0	0	0	0	0	-1/2	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0
Y'_2	0	0	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0
Z'_2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
X'_3	-1/2	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y'_3	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	-1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z'_3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1/2	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
Y'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	-1/2	0
Z'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Deci $\chi(C_3) = 0$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul operației C_2, considerăm că axa de rotație trece prin atomii 0_1 și C_4. Pe diagonală vor apărea două blocuri de forma:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Deci : $\chi(C_2) = -2$.

La operația σ_h vor apărea pe diagonala principală patru blocuri de tipul:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Deci $\chi(\sigma_h) = 4$.

În cazul operației S_3 pe diagonală apare un singur bloc de forma:

$$\begin{pmatrix} -1/2 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Adică $\chi(S_3) = -2$.

Când se trece la aplicarea operației σ_v, 2 atomi rămân pe loc și pe diagonală vor figura 2 blocuri de forma:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

adică $\chi(\sigma_v) = 2$.

Reprezentarea reductibilă a tuturor modurilor normale pentru grupul D3h va fi deci :

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{tot}	12	0	-2	4	-2	2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceasta poate fi descompusă folosind tabelul de caractere al grupului D_{3h} (v. Anexa II):

$$\Gamma_{tot} = A'_1 + A'_2 + 3E' + 2A''_2 + E''$$

Din tabelul de caractere al grupului D_{3h} observăm că gradele de libertate de translație X, Y, Z formează baza reprezentărilor A''_2 şi E''. Astfel, prin eliminarea translației şi rotației pentru vibrațiile normale rămân reprezentările ireductibile :

$$\Gamma_v = A'_1 + 2E' + A''_2$$

Deci, în cazul ionului CO_3^{-2} va exista o vibrație normală perfect simetrică de tip A_1' (υ_1), o vibrație de simetrie A''_2 (υ_2) şi 4 vibrații normale care formează două câte două bazele celor două reprezentări ireductibile E' (vibrațiile υ_{3a}, υ_{3b}, υ_{4a}, υ_{4b}) (v. Fig. 10).

Vibrațiile de valență şi vibrații de deformare. Un alt mod de descompunere al vectorilor de deplasare în vectori de bază constă în alegerea unor vectori corelați cu coordonatele interne ale moleculei. Se iau 3n-5 ori 3n-6 variații de distanțe atomice şi de unghiuri de valență, astfel ca toate să fie independente. Pe această cale se pot obține noi informații despre natura vibrațiilor normale.

Considerând vibrațiile normale ale CO_3^{-2}, se observă că vibrația υ_1 de simetrie A_1' este o vibrație de valență pură, iar vibrația υ_2 de simetrie A_2'' este o vibrație pură de deformare. În schimb, în cele 4 vibrații de simetrie E' variază concomitent atât distanțele interatomice, cât şi unghiurile de valență. Deci, aceste vibrații au caracter mixt. Contribuția variațiilor de distanțe atomice şi a variațiilor de unghiuri de valență la vibrațiile normale se poate obține pe baza considerațiilor din T.G. şi fără cunoaşterea exactă a vibrațiilor normale. Se asociază ionului CO_3^{-2} un sistem de 3 vectori coplanari, centrați în nucleul C_4 şi formând între ei unghiuri de 120°.

Aplicând operațiile grupului D_{3h} asupra acestor vectori se află caracterele matricelor corespunzătoare :

$$\chi(E) = 3 \quad \chi(C_3) = 0 \quad \chi(C_2) = 1 \quad \chi(\sigma_h) = 3 \quad \chi(S_3) = 0 \quad \chi(\sigma_v) = 1$$

Aceasta este o altă reprezentare reductibilă a grupului D_{3h} care se descompune în reprezentări ireductibile.

4.1.2.2. Funcțiile de undă ale vibrațiilor normale

Pentru oscilatorul armonic care execută vibrații de-a lungul axei s-a obținut o funcție de undă de forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\psi_v = N_v\, e^{-y^2/2}\, H_v(y)$$

unde N_v este constanta de normare, $H_v(y)$ este polinomul Hermite.

Aceasta funcţie poate fi folosită pentru descrierea vibraţiei moleculelor poliatomice dacă în expresia lui $y = 2\pi x\sqrt{\frac{m_0 V_o}{h}}$ se înlocuieşte m_0 cu masa redusă μ, iar coordonata x se substituie cu coordonata normală de vibraţie. Coordonata normală Q se scrie sub forma unei combinaţii liniare a coordonatelor de deplasare folosind fie descompunerea în coordonate carteziene, fie în coordonate interne. De exemplu, în cazul vibraţiei normale υ_1 a ionului CO_3^{-2} se pot folosi întinderile Δ_i ale legăturilor şi se exprimă vibraţia normală:

$$Q_1 = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3.$$

Pentru coordonata normală de vibraţie υ_2 se pot folosi deplasările carteziene z_1, z_2, z_3, z_4 printr-o combinaţie liniară ponderată ţinând cont că centrul de greutate al moleculei nu se schimbă în cursul vibraţiei [2]

$$Q_2 = 12(z_1 + z_2 + z_3) - 3\cdot 16\cdot z_4.$$

Întrucât coordonatele de deplasare formează un sistem ortonormat putem scrie:

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3)$$

$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{19}}(z_1 + z_2 + z_3 - 4z_4).$$

Deci :

$$Q_i Q_j = \delta_{ij}.$$

Coordonatele normale posedă toate proprietăţile de simetrie ale vibraţiilor normale corespunzătoare şi formează baza aceloraşi reprezentări ireductibile ca şi acestea [2-4].

Cu variabila obţinută prin substituţiile amintite se alcătuieşte funcţia de undă a vibraţiei normale:

$$\psi_v = N_v\, e^{-y^2/2} \cdot H_v(y) = N_v\, H_v(y)\, e^{-y^2/2}.$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru a analiza proprietăţile de simetrie ale funcţiei de undă a vibraţiei normale, se analizează întâi proprietăţile de simetrie ale factorului exponenţial şi apoi ale polinomului Hermite [2-4].

Dacă Q_i este baza unei reprezentări ireductibile monodimensionale, orice operaţie de simetrie transformă pe Q_i în $\pm Q_i$. Prin urmare, atât Q_i (care figurează în factorul exponenţial), cât şi factorul exponenţial ca atare, vor fi invarianţi faţă de operaţiile de simetrie ale grupului. Această afirmaţie rămâne valabilă, chiar dacă Q_i face parte din baza unei reprezentări ireductibile polidimensionale. Rezultă că rolul determinant pentru proprietăţile de simetrie ale funcţiei de vibraţie va reveni polinomului Hermite care are forma generală :

$$H_v(y) = (-1)^v \; e^{y^2/2} \frac{d^v(e^{-y^2})}{dy^v}$$

Spectrul de valori ale polinomului Hermite pentru primele şase valori ale lui v este :

$H_0(y) = 1$ – Starea fundamentală corespunde funcţiei de undă total simetrice .

$H_1(y) = 2y$

$H_2(y) = 4y^2 - 2$

$H_3(y) = 8y^3 - 12y$

$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$

$H_5(y) = 32y^5 - 160y^3 + 120y$

Rezultă că pentru v par, în expresia polinomului Hermite figurează numai puteri pare ale lui Q_i.

Deci, funcţia de undă va fi invariantă faţă de toate operaţiile de simetrie ale grupului [3].

Dacă v este un număr impar, polinomul va avea aceeaşi simetrie ca şi coordonata normală Q_i şi va fi baza aceleiaşi reprezentări ireductibile. De aici rezultă, în mod firesc, regulile de selecţie pentru tranziţiile de vibraţie.

Ştim că :

Tranziţia fundamentală corespunde trecerii de la $v = 0 \rightarrow v_i = 1$

Primul armonic : $v = 0 \rightarrow v_i = 2$

Al doilea armonic : $v = 0 \rightarrow v_i = 3$

La o tranziţie fundamentală, funcţia de undă se defineşte ca un produs al funcţiilor celor n vibraţii normale:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In starea inițială funcția de vibrație se scrie ca:

$$\psi^{o}_{v} = \psi_{1(o)}\psi_{2(o)} \cdots \psi_{i(o)} \cdots \psi_{n(o)}$$

La excitarea unei vibrații normale I se poate scrie funcția de vibrație:

$$\psi^{i}_{v} = \psi^{i}_{1(o)}\psi^{i}_{2(o)} \cdots \psi^{i}_{i(o)} \cdots \psi^{i}_{n(o)}$$

Pentru ca o astfel de tranziție să se producă prin absorbția unui foton trebuie ca cel puțin unul din următoarele elemente de matrice:

$$\left\langle \psi^{0}_{v} \mid x \mid \psi^{i}_{v} \right\rangle ; \quad \left\langle \psi^{0}_{v} \mid y \mid \psi^{i}_{v} \right\rangle ; \quad \left\langle \psi^{0}_{v} \mid z \mid \psi^{i}_{v} \right\rangle$$

să fie diferit de zero. Tranziția respectivă implică o variație de moment de dipol. Se poate verifica conform raționamentelor bazate pe T.G., dacă această condiție este satisfăcută. Integralele precedente nu se vor anula când produsul direct al reprezentărilor cărora le aparțin cele 3 funcții de sub integrală conține reprezentarea ireductibilă total – simetrică. Funcția ψ^{i}_{v} este total simetrică, iar funcția ψ^{o}_{v} este baza unei reprezentări ireductibile în care intervine cel puțin una din coordonatele x, y, z.

Aplicând aceste considerații la ionul CO_3^{-2} din tabelul de caractere al grupului D_{3h}, rezultă că reprezentarea ireductibilă E' are ca bază coordonatele x și y, iar reprezentarea ireductibilă A_2'' coordonata z. Deci, în spectrul IR al ionului vor fi active numai vibrațiile de simetrie E' și A_2'', adică 5 din cele 6 vibrații normale. Este posibil să se calculeze teoretic numărul de vibrații normale observabile în spectrul IR (active în IR) al unui compus aparținând unui anumit grup de simetrie. Din tabelul 4 rezultă pentru o serie de grupuri de simetrie activitatea (+ = activitate în IR, - = inactivitate în IR) corespunzătoare diverselor moduri normale de vibrație aparținând diferitelor reprezentări ireductibile [7].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 4. **Activitatea vibraţiilor normale în IR**

	A	B	Ag	Au	A'	A''	A_1	A_2	B_1	B_2	Bg	Bu	E	F_1	F_2
C_2	+	+													
C_i			-	+											
C_S					+	+									
C_{2V}							+	-	+	+					
C_{3V}							+	-					+		
C_{2H}			-	+							-	+			
D_{2D}							-	-	-	+			+		
T							-	-					-	-	+

Pentru a fi active în spectrul Raman este necesar ca la tranziţia de vibraţie să aibă loc o variaţie a polarizabilităţii. Considerând P o componentă a tensorului de polarizabilitate, condiţia că probabilitatea tranziţiei să fie diferită de zero se reduce la faptul că cel puţin una din integralele $\langle \psi_v^0 \mid P \mid \psi_v^i \rangle \neq 0$. Ori, componentele tensorului de polarizabilitate sunt forme pătratice ale coordonatelor carteziene: x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz sau o combinaţie liniară a lor. O tranziţie fundamentală va fi activă în spectrul Raman dacă funcţia ψ_v este baza unei reprezentări ireductibile care cuprinde şi o formă pătratică a coordonatelor (o orbitală hidrogenoidă de tip d).

Revenind cu aplicarea acestor noţiuni la ionul CO_3^{-2} în grupul D_{3h}, orbitalele formează baza unor reprezentări ireductibile A'$_1$, E' şi A_2''. Printre vibraţiile normale ale ionului CO_3^{-2} este o vibraţie normală de simetrie A_1 şi 4 de simetrie E'. Deci, în spectrul Raman vor fi active tot numai 5 vibraţii. Însumând: vibraţiile υ_{3a} şi υ_{3b} formează baza reprezentării ireductibile E', deci, vor fi degenerate având aceeaşi frecvenţă υ_0 – ele sunt active în IR, R.

Vibraţia υ_1 de simetrie A_1' este activă numai în Raman

Vibraţia υ_2 de simetrie A_2'' este activă numai în IR

Vibraţia υ_3, υ_4 de simetrie E', dublu degenerate, sunt active în IR, R.

La moleculele cu centru de inversiune apare o situaţie specială: Coordonatele formează baza unei reprezentări ireductibile de tip *u*, deoarece la inversiune îşi schimbă semnul fiecare vector unitar. În IR vor fi active vibraţiile normale de tip u. Dar, formele pătratice ale coordonatelor sunt simetrice faţă de operaţia de inversiune (toate orbitalele d posedă un centru de inversiune) şi formează baza unei reprezentări ireductibile de tip *g*. În spectrul Raman vor fi active numai vibraţiile de tip g. Rezultă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

caracterul complementar al spectrelor IR, R la moleculele cu centru de inversiune: vibraţiile normale, active în IR, sunt inactive în Raman şi reciproca. La moleculele mari cu simetrie înaltă pot exista vibraţii inactive în ambele tehnici IR şi Raman [2,3].

Frecvenţe de grup. La moleculele mari, în special la cele cu simetrie redusă, analiza completă a vibraţiilor normale este de multe ori imposibilă. Aceasta din cauza numărului mare de vibraţii normale de aceeaşi simetrie [9-11].

Experimental s-a observat că anumite grupări funcţionale prezintă frecvenţe caracteristice de absorbţie indiferent de restul moleculei. Astfel, toate combinaţiile care conţin gruparea carbonilică C = O (cetone, aldehide, esteri, amide, acizi carboxilici) au în spectrul lor o bandă de absorbţie situată la aproximativ 1700 cm^{-1} corespunzătoare vibraţiei valenţiale C = O. Frecvenţele caracteristice de grup permit punerea în evidenţă a anumitor grupări funcţionale în moleculă, având un rol deosebit atât în determinările de structură moleculară, cât şi pentru identificarea şi caracterizarea substanţelor nou sintetizate.

Interacţiuni între vibraţii. Vibraţiile de grup nu sunt complet independente, mai ales când atomii sunt de mase şi energii de legătură apropiate şi are loc cuplarea vibraţiilor şi o deplasare considerabilă a benzilor. De exemplu, în molecula liniară A-B-C cele două vibraţii de valenţă $\upsilon_{A\text{-}B}$ şi $\upsilon'_{B\text{-}C}$, cu energii apropiate se amestecă şi iau naştere o vibraţie $\upsilon_{A\text{-}B\text{-}C}$ şi $\upsilon'_{A\text{-}B\text{-}C}$, una cu energie mai joasă şi alta cu energie mai înaltă decât ambele vibraţii iniţiale. Diferenţa de energie dintre cele două vibraţii apărute după cuplaj este cu atât mai mare, cu cât frecvenţele $\upsilon_{A\text{-}B}$ şi $\upsilon_{B\text{-}C}$ erau mai apropiate. În acest caz, constantele de forţă calculate din frecvenţa benzilor observate vor fi complet eronate. Vibraţiile de grup devin relativ independente de restul moleculei, dacă gruparea conţine un atom mult mai uşor sau mult mai greu faţă de ceilalţi atomi (ex. : H sau halogenii în combinaţiile organice substituiţi la legături multiple izolate).

O altă dificultate în interpretarea spectrelor de IR constă în suprapunerea benzilor corespunzătoare diferitelor grupări. În unele cazuri se produce o dedublare a benzilor în urma *rezonanţei Fermi*. Dacă un armonic superior sau mixt are frecvenţa apropiată de frecvenţa unei tranziţii fundamentale, se produce un cuplaj puternic, materializat prin faptul că apar 2 benzi în IR (sau două linii în Raman) destul de intense. Pentru ca rezonanţa Fermi să se producă trebuie ca cele două vibraţii implicate să fie de aceeaşi simetrie. Molecula de CO_2 are două vibraţii valenţiale la 1300 cm^{-1} şi 2350 cm^{-1} şi o vibraţie fundamentală de deformare, dublu degenerată, poziţionată la 667 cm^{-1} al cărui prim armonic ar trebui să apară la 1334 cm^{-1} cu intensitate foarte slabă. Prin rezonanţă Fermi între acest armonic şi vibraţia valenţială de la 1300 cm^{-1}, în spectrul IR observat, apar două benzi intense la 1285 şi 1388 cm^{-1} în locul unei benzi intense la 1300 şi a uneia foarte slabe la 1334 cm^{-1}. Influenţa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reciprocă între vibraţii se manifestă în apariţia frecvenţelor de combinaţie, exemplificate în cazul moleculei de SO_2 astfel:

$\gamma(cm^{-1})_{obs}$	519	609	1151	1361	1871	2305	2499
Atribuire	δ	$\nu_s - \delta$ (armonic mixt)	ν_s	ν_a	$\delta + \nu_a$ (armonic mixt)	$2\nu_s$	$\nu_s + \nu_a$ (armonic mixt)

Poziţia benzilor caracteristice este influenţată de constanta de forţă şi de masa redusă. Vibraţiile valenţiale având constanta de forţă k au un ordin de mărime mai mare decât cele de deformare. De exemplu, pentru H_2O cele două vibraţii valenţiale sunt poziţionate la 3652, 3756 cm^{-1}, vibraţia de deformare la 1515 cm^{-1}. Constanta de forţă creşte odată cu creşterea electronegativităţii atomilor şi simultan cu creşterea ordinului de legătură [5,7].

4.1.2.3. Aplicaţii speciale ale spectroscopiei de vibraţie

Izomeria de rotaţie. La anumite molecule există configuraţii geometrice diferite, separate prin bariere de potenţial (variaţia energiei potenţiale în funcţie de unghiul de torsiune, caracteristic anumitor grupări moleculare, duce la apariţia a două curbe în forma de U specifice celor două conformaţii). În ambele conformaţii molecula se poate afla pe diferite nivele de vibraţie. Există şi posibilitatea ca molecula să străbată bariera de potenţial prin "efect tunel". O consecinţă a acestei posibilităţi este interacţiunea între nivelele de energie corespunzătoare ale celor două conformaţii, ceea ce duce la scindarea în două a fiecărui nivel. Datorită efectului tunel, izomerii de rotaţie au o viaţă foarte scurtă (10^{-10} s), putând fi decelaţi doar spectroscopic. Din spectrul izomerilor de rotaţie se poate calcula înălţimea barierei de potenţial ce separă cele două conformaţii. În cazul izomerilor de rotaţie pentru o legătură dublă, bariera de rotaţie este de două ori mai mare decât în cazul torsiunii în raport cu o legătură simplă. Acesta este cazul izomerilor *cis-trans* care sunt izolabili şi pe cale chimică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Inversiunea NH_3. Una din cele 6 vibraţii normale ale moleculei de NH_3 este o vibraţie de deformare în care atomul de N vibrează perpendicular pe planul atomilor de hidrogen. Pentru amplitudini mari ale acestei vibraţii, atomul de azot poate străbate planul celor trei atomi de hidrogen molecula trecând într-o configuraţie exact simetrică, inversându-se (asemeni unei umbre întoarse (v. fig. 12a)). Variaţia energiei potenţiale în funcţie de distanţa dintre atomul de azot şi planul atomilor de hidrogen este redată în figura 12b [2].

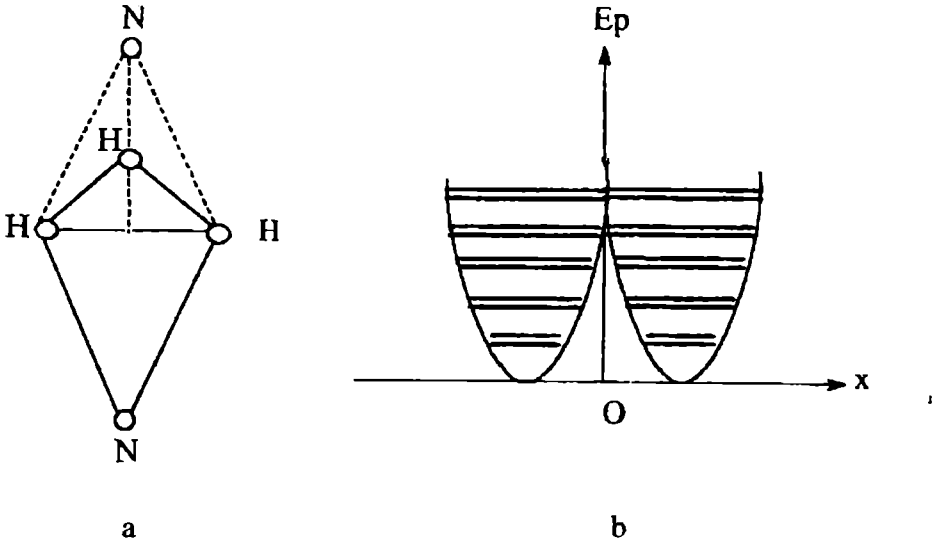


Fig. 12. Vibraţia de inversiune a amoniacului a) Vibraţia de deformare corespunzătoare inversiunii amoniacului, b) Variaţia $E_p = f(R_{N\text{-plan }3H})$

Şi în acest caz, se produce dedublarea nivelelor de energie din cauza efectului tunel. Oscilaţia de inversiune corespunde unui timp de inversiune $\tau = 2{,}5 \cdot 10^{-11}$ s (aceste radiaţii sunt în domeniul microundelor), ceea ce este în concordanţă cu racemizarea rapidă a aminelor terţiare asimetrice NR'R"R'" la care ar trebui să existe 2 enantiomeri, neizolaţi până în prezent.

O importanţă deosebită revine *măsurătorilor de intensitate a benzilor în IR*. Aceste măsurători, practicate pe spectre obţinute la diverse temperaturi, (spectroscopie IR la temperatură variabilă) permit atribuirea unor tranziţii de vibraţie a căror frecvenţe caracteristice se suprapun ($\upsilon_{C\text{-}C}$, $\upsilon_{C\text{-}F}$), determinări cantitative în studiul echilibrelor tautomere, sau în studiul cinetic al unor reacţii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.3. Aplicații ale teoriei grupurilor în descrierea spectrelor electronice

4.1.3.1. Tipuri de tranziții electronice

În cazul moleculelor biatomice în capitolele generale de structură moleculară /9/ am distins tranziții *permise* sau *interzise* de una din cele 5 reguli de selecție:

$\Delta\lambda = 0, \pm 1$
$\Delta S = 0$
$u \leftrightarrow g$
$+ \leftrightarrow +$
$- \leftrightarrow -$

Tranzițiile electronice permise dau naștere la absorbții intense în cazul moleculelor poliatomice. Tranzițiile interzise au o intensitate redusă, dar au o mare importanță pentru spectrele moleculelor poliatomice unde sunt foarte frecvente [8].

a) Tranzițiile electronice sunt permise dacă și numai dacă elementul de matrice corespunzând momentului de tranziție:

$$R_{e'e''} = \int \psi'_e * M\psi_e'' dv \neq 0$$

unde M este momentul de dipol adică un vector de componente:

$$\sum e_i x_i, \quad \sum e_i y_i, \quad \sum e_i z_i.$$

ψ'_e, ψ''_e – funcțiile proprii electronice pentru starea superioară și inferioară în tranziția electronică.

Rezultă că tranziția electronică între stări nedegenerate este permisă dacă produsul $\psi'_e\psi''_e$ este total simetric pentru cel puțin o orientare a lui M, adică dacă produsul $\psi'_e\psi''_e$ aparține aceleiași reprezentări ireductibile ca și una din componentele lui M.

Dacă una sau ambele stări sunt degenerate, produsul nu va fi total simetric în general nici pentru o tranziție permisă - dar, dacă tranziția este permisă combinațiile liniare ale funcțiilor proprii mutual degenerate și ale componentelor dipolului, care se transformă reciproc, pot duce la obținerea produsului total simetric.

Din T.G. rezultă deci, pentru tranziția permisă condiția:

$$\Gamma(\psi'_e)\Gamma(\psi''_e)\Gamma(M) = \text{total simetric}$$

Aceasta este o regulă generală de selecție, formal asemănătoare cu cazul spectroscopiei de IR, numai că funcțiile ψ se referă la stări electronice. Relația de definiție a momentului de tranziție se aplică pentru cazul nucleilor considerați mobili.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, trebuie să considerăm nişte funcţii proprii globale care includ coordonatele nucleelor.

În aproximaţia Born – Oppenheimer se consideră funcţia:

$$\psi_{ev} = \psi_e(qQ)\,\psi_v(Q)$$

unde q – coordonatele electronice

Q – coordinate nucleare

În această ultimă relaţie s-a neglijat o parte din interacţia dintre mişcarea electronică şi de vibraţie. De asemeni, s-a considerat că M = Me + Mn

Momentul de tranziţie în acest caz general (considerând numai stările nedegenerate) este dat de:

$$R_{ee'v''v''} = \int\psi'_{ev} * M\psi''_{ev}dv = \int\psi'_v * \psi''_v dv \int\psi'_e * M\psi''_e dv + \int\psi'_v * M_n\psi''_v dv \int\psi'_e * \psi''_e dv$$

$\downarrow$

0 (în virtutea ortogonalităţii)

Astfel că:

$$R_{ee'v''v''} = \int\psi'_v * \psi_{v''}\,dv \int\psi'_e * M\psi''_e\,dv$$

reprezintă elementul de matrice al momentului electric de dipol pentru o configuraţie dată a nucleelor (Q) (care variază puţin cu Q).

Dacă neglijăm complet dependenţa lui ψ_e de coordonatele nucleare obţinem:

$$R_{e'e''}(Q_0) = \int\psi'_e * (qQ_0)M_e\psi'_e(qQ_0)dv$$

Ceea ce duce la expresia:

$$R_{e'e''v'v''} = R_{e'e}(Q_0)\int\psi''_v * \psi'_v\,dv$$

Deci, probabilitatea tranziţiei, care este proporţională cu $R^2_{e'e''v'v''}$, poate fi exprimată printr-un factor dependent de mişcarea nucleară şi un factor dependent de mişcarea electronică. S-a asumat implicit că molecula are aceeaşi simetrie în stare fundamentală şi excitată. Dacă simetria diferă se consideră numai elementele de simetrie comune celor două stări. Deci, apar mai puţine restricţii.

De exemplu, pentru o moleculă XY_3 plană, aparţinând grupului D_{3h} într-o stare şi neplanară, aparţinând grupului C_{3v} în cealaltă stare electronică, problema tranziţiilor permise şi interzise trebuie decisă pe baza comportării produsului $\psi'_e M\psi''_e$ în raport cu elementele de simetrie comune ale grupului C_{3v} cu D_{3h}.

Problema regulii de selecţie a spinului necesită o examinare specială. Interacţia spin – orbită este redusă, astfel ca funcţia electronică incluzând spinul poate fi scrisă ca un produs al funcţiei orbitale şi de spin.

$$\psi_{es} = \psi_e \cdot \beta$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Momentul de tranziţie corespunzător:

$$\int \psi'_{es} * M_e \psi''_{es} dv = \int \psi'_e * M_e \psi''_e \int \beta' * \beta'' dv$$

$$\downarrow$$

$$0$$

Integrala a doua dispare pentru stările cu spin diferit datorită ortogonalităţii.

De aceea, pentru atomi şi molecule diatomice avem regula de selecţie $\Delta S = 0$, deoarece se combină numai stările cu aceeaşi multiplicitate a spinului. Relaţia de definire a funcţiei electronice este mai puţin riguroasă pentru valori mari ale lui Z!

Aplicând aceste lucruri la cele mai importante grupuri punctuale vom observa că dacă molecula nu are simetrie (grup C_1) toate stările se pot combina una cu alta, cu excepţia celor ce diferă ca multiplicitate a spinului. Dacă molecula are un element de simetrie (grup C_s, C_i, C_2) pentru cele două tipuri de stări electronice sunt de examinat trei tipuri de tranziţii care nu sunt toate permise. De exemplu, pentru grupul de simetrie C_i cu speciile A_g şi A_u corespunzătoare celor două stări electronice, toate cele trei componente ale lui M se comportă ca A_u şi de aceea numai tranziţiile în acord cu regula de selecţie $A_g \rightarrow A_u$ pot fi prezente şi nu tranziţii $A_g \rightarrow A_g$ sau $A_u \rightarrow A_u$. Rezultatele pentru toate grupurile punctuale mai importante sunt date în [8].

Am extras asemenea informaţii pentru grupul C_i recent examinat [8]. Speciile stărilor care participă la tranziţie sunt date în primul rând al tabelului, cele ale celorlalte stări în coloana din dreapta. Cu f se notează tranziţiile interzise (de la cuvântul englezesc forbidden).

C_i	Ag	Au			
	f	Mx	My	Mz	Ag
			f		Au

Tranziţiile electronice interzise se caracterizează prin intensitate redusă în general. În funcţie de felul în care apare "violarea" regulilor de selecţie se pot deosebi: tranziţiile momentului magnetic şi ale cuadrupolului electric.

În teoria cuantică probabilitatea de tranziţie pentru momentul magnetic şi cuadrupolul electric comportă relaţii asemănătoare cu ale momentului de tranziţie. O valoare diferită de zero pentru această probabilitate de tranziţie este obţinută dacă produsul $\psi'_e\psi''_e$ aparţine aceloraşi reprezentări ireductibile ca una din componentele dipolului magnetic sau ale cuadrupolului electric.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Momentul de dipol magnetic este un vector axial, componentele lui se comportă la fel ca şi cele trei rotaţii R_x, R_y, R_z şi reprezentările lor pot fi găsite în tabelele de caractere ale grupurilor punctuale.

Momentul de cuadripol electric este un tensor, ale cărui componente se comportă la fel ca şi componentele polarizabilităţii, deci este produsul a 2 translaţii. În tabelul 5 se dau toate tranziţiile interzise care devin posibile pentru dipolul magnetic şi cuadrupolul electric, pentru care starea fundamentală este total simetrică, în cazul principalelor grupuri punctuale de simetrie [8].

Tabelul 5. **Tranziţii interzise care devin posibile pentru dipolul magnetic şi cuadrupolul electric pentru cele mai importante grupuri punctuale**

Grup punctual	Tranziţii de dipol magnetic	Tranziţia cuadrupolului electric
C_i	$Ag - Ag$	$A_g - A_g$
C_{2v}	$A_2 - A_1$	$A_2 - A_1$
C_{3v}	$A_2 - A_1$	
$C_{\infty v}$	$\Sigma^- - \Sigma^+$	$\Delta - \Sigma^+$
C_{2h}	$A_g - A_g$, $B_g - A_g$	$A_g - A_g$, $B_g - A_g$
C_{3h}	$A - A'$, $E'' - A'$	$A - A'$, $E' - A'$
D_{2h}	$B_{1g} - A_g$, $B_{2g} - A_g$, $B_{3g} - A_g$	$A_g - A_g$, $B_{1g} - A_g$, $B_{2g} - A_g$, $B_{3g} - A_g$
D_{3h}	$A_2 - A_1$, $E'' - A_1$	$A_1 - A_1$, $E'' - A_1$
D_{6h}	$A_{2g} - A_{1g}$, $E_{1g} - A_{1g}$	$A_{1g} - A_{1g}$, $E_{1g} - A_{1g}$, $E_{2g} - A_{1g}$
$D_{\infty h}$	$\Sigma^-_g - \Sigma^+_g$, $\Pi_g - \Sigma^+_g$	$\Sigma^+_g - \Sigma^+_g$, $\Pi_g - \Sigma^+_g$, $\Delta_g - \Sigma^+_g$
D_{2d}	$A_2 - A_1$	$A_1 - A_1$, $B_1 - A_1$
D_{3d}	$A_{2g} - A_{1g}$, $E_g - A_{1g}$	$A_{1g} - A_{1g}$, $E_g - A_{1g}$
T_d	$F_1 - A_1$	$A_1 - A_1$, $E - A_1$
O_h	$F_{1g} - A_{1g}$	$A_{1g} - A_{1g}$, $E_g - A_{1g}$, $E_{2g} - A_{1g}$

4.1.3.2 Spectrele de absorbţie în domeniul UV-Vizibil

In tabelul 6 sunt date informaţiile esenţiale privind principalele grupări cromofore. Aceste informaţii pot fi utile, datorită coeficienţilor de extincţie mari, specifici pentru o serie de cromofori, în utilizarea spectrelor de absorbţie din UV-vizibil pentru *determinarea analitică cantitativă* a diverşilor compuşi. Aceasta este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

bazată frecvent pe respectarea binecunoscutei legi Lambert-Beer care arată variația liniară a absorbanței A (densității optice) cu concentrația c:

$$A = \varepsilon c l$$

unde ε - coeficientul de extincție ($L\ g^{-1}\ cm^{-1}$), iar l - grosimea stratului absorbant.

Tabel 6. **Benzi de absorbtie electronicã pentru unii cromofori reprezentativi**

Cromofor	**Structura grupării cromofore**	λ_{max} **(nm)**	ε_{max}
1	**2**	**3**	**4**
Eter	-O-	185	1000
Tioeter	-S-	194 215	4600 1600
Aminã	$-NH_2$	195	2800
Tiol	-SH	195	1400
Disulfurã	-S-S-	194 255	5500 400
Bromurã	-Br	208	300
Iodurã	-I	260	400
Nitril	$-C \equiv N$	160	
Acetilurã	$-C \equiv C-$	175-180	6000
Sulfonã	$-SO_2-$	180	
Oximã	-NOH	190	5000
Azidã	$\succ C = N -$	190	5000
Etilenã	-C=C-	190	8000
Cetonã	$\succ C = O$	195 270-285	1000 18-30
Tiocetonã	$\succ C = S$	205	mare
Esteri	-COOR	205	50
Aldehidã	-CHO	210 280-300	mare 11-18
Carboxil	-COOH	200-210	50-70
Sulfoxid	$\succ S \rightarrow O$	210	1500
Nitro	$-NO_2$	210	mare
Nitrit	-ONO	220-230 300-4000	1000-2000 10

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4
Azo	-N=N-	285-400	3-25
Nitrozo	-N=O	302	100
Nitrat	$-ONO_2$	270	12
	$-(C=C)_2-$ (aciclic)	210-230	21000
	$-(C=C)_3-$	260	35000
	$-(C=C)_4-$	300	52000
	$-(C=C)_5-$	330	118000
	C=C-C≡C	219	6500
	C=C-C=N	220	23000
	C=C-C=O	210-250	10000-20000
	$C=C-NO_2$	229	9500
Benzen		184 202 255	46700 6900 170
Difenil		246	20000
Naftalinã		220 275 312	112000 5600 175
Antracen		252 375	199000 7900
Piridinã		174 195 251	80000 6000 1700
Chinolinã		227 270 314	37000 3600 2750
Izochinolinã		218 266 317	80000 4000 3500

Legea Lambert–Beer se aplică în general soluţiilor foarte diluate. In cazul nerespectării acestei legi este necesar să se traseze experimental o curbă de dozare adică variaţia funcţiei A = f(c) pentru domeniul dat de concentraţii. In cazul determinării unui singur compus dintr-o soluţie se măsoară absorbanţa şi se face interpolarea pe curba de dozare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In tabelul 7 se dau caracteristicile de absorbţie în UV pentru diferiţi solvenţi.

Tabel 7. **Lungimile de undă ale diverşilor solvenţi, în UV, pentru care se obţine o absorbanţă de o unitate (drum optic = 10 mm; determinate faţă de apa distilată)**

Solvent	λ(nm)	Solvent	λ(nm)
Acetat de etil	255	Hexan	210
Acid acetic	260	Metanol	210
Acetonă	330	2 - Metoxietanol	210
Acetonitril	190	Metilciclohexan	210
Benzen	280	Metil etil cetonă	330
1 - Butanol	210	Metil izobutil cetonă	335
2 - Butanol	260	2 - Metil - 1 - propanol	230
n - Butil acetat	254	N - Metilpirolidonă	285
1 - Clorbutan	220	Pentan	210
Cloroform (stabilizat cu etanol)	245	Pentil acetat	212
Clorura de etilen	210	1 - Propanol	210
Ciclohexan	226	2 - Propanol	210
1,2 - Dicloretan	240	Piridină	330
1,2 - Dimetoxietan	268	Sulfură de carbon	380
N,N - Dimetilacetamidă	270	Tetraclorură de carbon	265
N,N - Dimetilformamidă	265	Tetracloretilenă	290
Dimetilsulfoxid	215	Tetrahidrofuran	220
1,4 - Dioxan	218	Toluen	286
Dietileter	210	1,1,2-Triclor -1,2,2- trifluoretan	231
Etanol	210	2,2,4 - Trimetilpentan	215
2 - Etoxietanol	228	*o*-Xilen	290
Glicerol	207	Apă	191
Hexadecan	200		

In legătură cu aceasta trebuie să remarcăm conform [9] ca în spectroscopia de UV-vizibil pot apărea o serie de interferenţe ce conduc la erori în analiza. Unele din cauzele acestor interferenţe sunt următoarele:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *suprapunerea benzilor:* în unele cazuri banda corespunzătoare compusului de determinat este eclipsată prin *suprapunerea* benzii altui compus al probei. Acest tip de interferență se poate elimina folosind *spectroscopia derivativă*. De exemplu se folosește derivata de ordinul I sau de ordin superior a spectrului compusului de analizat.

- prezenta unor *impurități* absorbante la lungimea de undă a compusului de determinat. În acest caz, fie se utilizează alte lungimi de undă decât acelea la care absorb impuritățile, fie se realizează o separare prealabilă a acestora prin diverse procedee (separare cromatografică, separare bazată pe diferența de solubilitate, transformare în complecși ce nu absorb la lungimea de undă aleasă, etc.). În acest caz de foarte mare importantă este puritatea solventului.

- prezența substanțelor *fluorescente* în soluția probei. O substanță fluorescentă care absoarbe o radiație monocromatică reemite alte radiații monocromatice, în general cu lungimi de undă mai mari. De aceea, pe lângă radiația monocromatică care a străbătut proba, ajung la detector radiații cu alte lungimi de undă. Ca urmare, intensitatea radiației transmise va fi crescută față de cea reală. Aceste erori sunt practic eliminate când compartimentul cuvei se află situat înaintea fantei de intrare a monocromatorului. În acest caz, radiația fluorescentă fiind emisă în toate direcțiile, iar fascicolul transmis de monocromator fiind dirijat, radiația fluorescentă va constitui numai un procent scăzut în fascicolul ce ajunge la detector.

- producerea unor fenomene de *solvatare*, în special *hidrolizã*, în mod lent sau rapid, conduce la obținerea unor rezultate nereproductibile.

- producerea unor *asocieri moleculare,* mai ales în cazul folosirii unor solvenți polari poate provoca modificări ale formei curbelor de absorbție (și implicit ale intensității radiației absorbite de probă). De aceea în cataloagele de spectre electronice se indică întotdeauna solventul folosit. Un exemplu privind apariția asocierilor moleculare îl constituie soluțiile de coloranți, la care, o dată cu creșterea concentrației apar asociatele sub formă de dimeri.

- apariția unor fenomene de *oxidare,* care au loc în prezenta oxigenului din soluție, duce la modificarea în timp a intensității radiației absorbite de probă.

Nereproductibilități ale valorilor concentrațiilor determinate prin spectrofotometria UV-vizibil pot apărea datorită variației diferiților factori care influențează spectrul de absorbție al compusului de analizat, cum ar fi pH-ul soluției sau temperatura.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.3.3. Spectre electronice de emisie

În urma unor tranziţii electronice o moleculă AB poate trece de pe nivelul de vibraţie v = 0 al stării electronice fundamentale pe unul din nivelele de vibraţie ale unei stări electronice excitate. Moleculele aflate în stare excitată AB*, pot suferi o serie de procese reprezentate în figura 13.

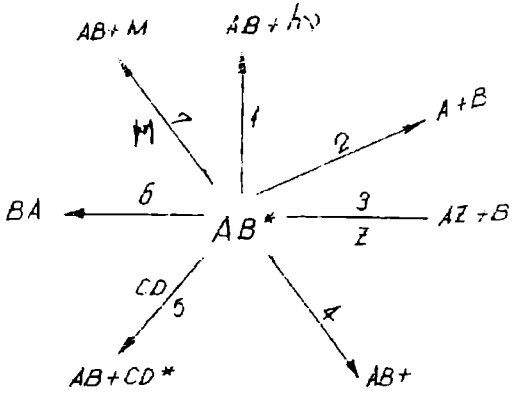


Fig. 13. Căile de dezactivare ale unei molecule AB* aflată în stare electronică excitată: 1- luminescenţă, 2 - disociere moleculară, 3- reacţie chimică cu altă moleculă; 4 - transfer de energie intramolecular; 5- transfer de energie intermolecular 6 - izomerizare; 7 - coliziune cu moleculele solventului sau ale unei substanţe dizolvate

Emisia cunoscută sub denumirea generală de *luminiscenţă* cuprinde mai multe fenomene (fig. 14) [9].

Prin absorbţia de energie radiantă, moleculele trec în stări electronice excitate, S_1 şi S_2 (procesele 1 şi 2). În urma ciocnirilor moleculare, moleculele aflate în stare electronică excitată S_2 trec neradiativ în stare excitată S_1 (proces 3). Tranziţiile din starea electronică S_1 în starea fundamentală S_0 au loc cu emisie de lumină (proces 4), moleculele emiţând spectrul de *fluorescenţă*. Emisia spontană a cuantei se face în orice direcţie ca urmare a rotirii moleculei în intervalul de timp dintre absorbţie si emisie (care este de circa 10^{-7} s), producându-se astfel o împrăştiere a luminii. Lumina emisă prin fluorescenţă are o frecvenţă mai mică sau egală cu radiaţia care a excitat fluorescenţa (legea Stokes).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

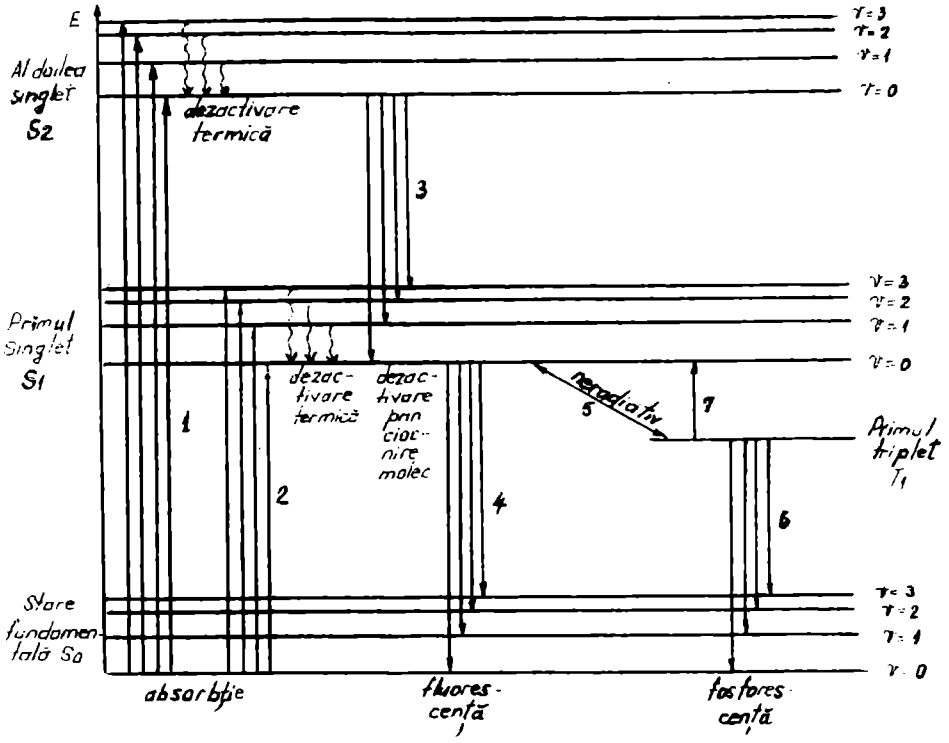


Fig. 14. Mecanismul producerii unor forme de luminescenţă

De pe nivelul v = 0 al stării excitate S_1 moleculele trec într-o stare metastabilă de triplet, T_1, (proces 5), de unde emisia este interzisă. Prin trecerea moleculelor din stare de triplet T_1 în stare fundamentală (proces 6) se produce *fosforescenţa* (este de menţionat că emisia de fotoni are loc numai prin tranziţia moleculelor aflate pe cel mai jos singlet sau cel mai jos triplet, chiar dacă iniţial au fost excitate în stări electronice superioare). Tranziţia $T_1 \rightarrow S_0$ fiind interzisă de regulile de selecţie, probabilitatea de producere a fosforescenţei este de aproximativ 10^7 ori mai mică, comparativ cu producerea fluorescenţei ($S_1 \rightarrow S_0$), iar spectrul de fosforescenţă este foarte slab ca intensitate. Tranziţiile $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ reprezintă *fluorescenţa întârziată* (proces 7). Ea se poate produce în urma unor şocuri termice deosebit de puternice când moleculele aflate pe nivelul T_1 pot reveni pe nivelul v = 0 al stării S_1 de unde pot emite prin fluorescenţă. Spectrul obţinut este identic cu cel de fluorescenţă normală. Se cunosc si alte tipuri de luminiscenţă (tabelul 9).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 8. **Clasificarea tipurilor de luminescenţă după Harvey** [9]

Tip de luminescenţă	Natura emisiei luminoase	Exemple
1	2	3
A. Asociată încălzirii		
1. Candoluminescenţă	luminescenţa unor solide incandescente	ZnO încălzit
2. Piroluminescenţa	luminescenţa unor atomi metalici în flacără	Flacăra galbenă a Na
3. Termoluminescenta	luminescenţa unor solide si cristale înainte de a deveni incandescente	Diamant încălzit
B. Asociată cu o iradiere primară		
1. Fotoluminescenţă (fluorescenţă şi fosforescenţă)	iradiere cu radiaţii UV sau vizibil	piatra de Bologna ($BaSO_4$)
2. Catodoluminiscenţă	iradiere cu particule β	ecranul TV
3. Anodoluminescenţă	iradiere cu particule α	amestec de sulfură si fosfură de Zn
4. Radioluminescentă	iradiere cu raze γ sau X	vopsele luminescente
C. Asociată cu fenomene electrice		
1. Electroluminescentă si piezoluminescentă	luminescenţa care apare la descărcările electrice	lumina fluorescentă
2. Galvanoluminescenţa	luminescenţa care apare în timpul electrolizei	electroliza NaBr
3. Sonoluminescenţa	ultrasonarea unor soluţii	probe ultrasonice în glicerol pur

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3
D. Asociată cu rearanjamente structurale în solide		
1. Triboluminescența	apare la unele corpuri solide supuse unor acțiuni mecanice	agitarea puternică a nitratului de uranil $(UO_2(NO_3)_2 \bullet 6H_2O)$
2. Cristaloluminescența	apare la cristalizarea unor substanțe	As_2O_3
3. Lioluminescența	apare la dizolvarea unor cristale	
E. Asociată cu reactii chimice		
1. Chemiluminiscenta (oxiluminiscenta)	reacție chimică	luminol + H_2O_2 + peroxidază
2. Bioluminiscenta (organoluminiscenta)	organisme vii luminiscente	O_2 + luciferin luciferază din licuricii de mare

Având în vedere cele prezentate mai sus, se poate spune că *chemiluminiscența* (CL) constă în absorbția, de către unele specii moleculare, a energiei eliberate într-un proces chimic, conducând la formarea de molecule excitate, care prin dezactivare eliberează energia absorbită sub formă de lumină. CL poate fi un fenomen natural sau indus "in vitro".

4.1.3.4. Spectroscopia fotoelectronică de raze X

Principii de bază. Efectul fotoelectric este la baza acestei tehnici. Când un electron având o energie E_{foton}, incident la o suprafață (v. fig. 15) extrage un electron legat de nucleu cu o energie de legătură E_b, acesta este expulzat de la suprafață cu energia cinetică E_k.

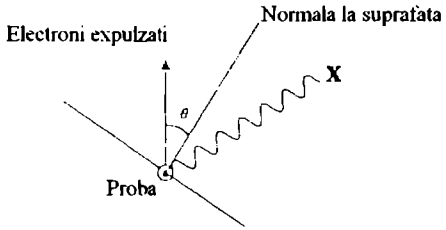


Fig.15. Reprezentarea schematică a experimentului de bază în spectroscopia fotoelectronică de radiație X.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceste mărimi sunt corelate prin relaţia:

$$E_{foton} = h\nu = E_b + E_k + \phi$$

unde ϕ este funcţia de lucru a spectrometrului şi trebuie ajustată de fiecare dată când spectrometrul este pus în funcţiune. Ecuaţia anterioară poate fi scrisă în 2 moduri:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \qquad \text{şi} \qquad E_k = h\nu - E_b - \phi$$

Adică E_b şi E_k variază într-un mod simetric. Într-un spectru fotoelectronic intensitatea electronilor expulzaţi este înregistrată ca o funcţie de energia lor cinetică. Utilizând radiaţii X, cuanta hν este suficient pentru expulzarea electronilor din straturile interioare. Aceşti electroni, contrar celor de valenţă au energia lor de legătura independenta de vecinătatea chimică, constituind o amprentă a elementului din care provin. In figura este dată reprezentarea schematică a tranziţiilor aşteptate în spectrul XPS (v. Fig. 16).

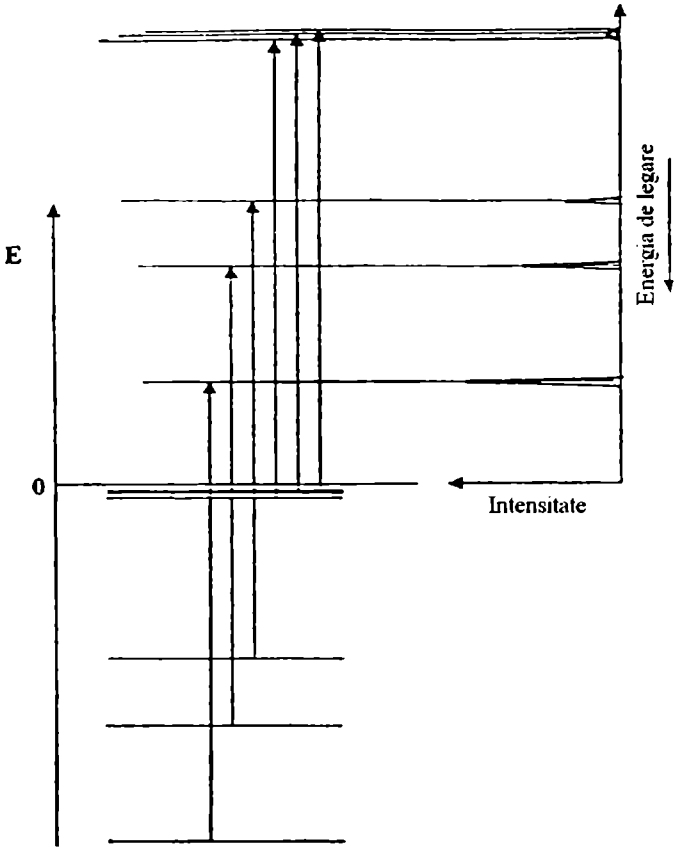


Fig. 16. Reprezentarea schematică a spectrului XPS aşteptat [8].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Una din cele mai interesante caracteristici ale spectroscopiei fotoelectronice de raze X (XPS) este deplasarea energiei de legare a electronilor din straturile interne, denumită deplasare chimică. Un fotoelectron expulzat dintr-un strat interior suferă o atracţie din partea nucleului, dar de asemeni o acţiune repulsivă din partea electronilor vecini, respectiv a electronilor de valenţă. De aceea un atom dat, de exemplu atomul de carbon, legat de un atom mai electronegativ (O, N, F, Cl, ...) va avea densitatea de electroni rarefiată şi astfel repulsia resimţită de electronii interiori va fi mai joasă. Aceasta va creşte energia de legare a electronilor interiori. Se întâmplă situaţia inversă când carbonul este legat cu un element mai puţin electronegativ. De asemeni, starea de hibridizare joacă un rol important asupra energiei de legătură: energia de legătură a electronului 1s este în jur de 284.7 eV în compuşi aromatici şi 285eV în compuşi alifatici. Calcule teoretice ale deplasărilor chimice apar frecvent în literatură şi există baze de astfel de date, unele publicate în 1990, din care s-au extras datele publicate în tabelul 9 [8].

Tabel 9. **Deplasări chimice pentru fotoelectronul 1s în diverse grupări funcţionale din polimeri anorganici şi organic-anorganici**

Grupare funcţională	**Deplasare chimică medie (eV)**
-C-OH	1.55
-C-OR	1.45
-C=O	2.90
-COOH	4.26
-COOR	3.99
-OCO-	2.93
-C-NO_2	0.76
-C-N<	0.94
-C=N-	1.74
-CF_3	7.69
-(CF_2)n	7.48
-CFH-CH2-	2.91
-CSi-	-0.67
-CS-	0.37
-C=C-	-0.27

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.4. Activitatea optică în relație cu TGS

4.1.4.1. Bazele fizice ale fenomenului

BIOT în 1812 a observat activitatea optică naturală în medii izotrope lichide care constă în rotația planului de polarizare a luminii polarizate (activitate măsurată prin determinarea unghiului de rotație α, fig. 17) unghiul de rotație fiind dependent de o anumită asimetrie a moleculelor componente.

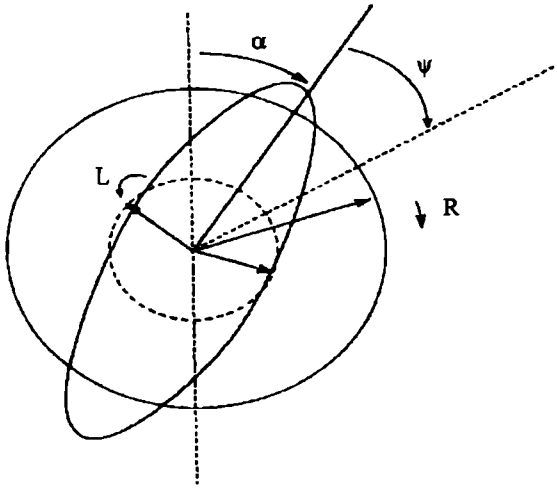


Fig. 17. Rotația α și elipticitatea Ψ a luminii plan polarizate provenind de la un mediu optic activ în domeniul specific de absorbție.

BIOT introduce noțiunea modernă de putere rotatorie sau rotație specifică care pentru soluțiile de substanță optic-activă este exprimată prin relația:

$$[\alpha]_{\lambda}^{T} = \frac{\alpha}{l\rho c} \qquad (1)$$

l – grosimea de strat, exprimată în decimetri
ρ – densitatea solventului
c – concentrația în procente ponderale a substanței optic active
$[\alpha]_{\lambda}^{T}$ - este o constantă caracteristică substanței la o anumită lungime de undă și temperatură, fiind tabelată de obicei valoarea $[\alpha]_{D}^{20^{\circ}}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Activitatea optică naturală pe care o prezintă anumite componente de bază pentru viaţa terestră a ridicat problema originii şi mecanismului prin care s-a selecţionat şi produs pe Terra un mediu optic activ, ştiut fiind că metodele de sinteză în laborator conduc la racemici (amestecuri de izomeri optic activi dextrogir (R) şi levogir (L) în proporţie de 1:1).

În 1848 FARADAY a observat apariţia activităţii optice la substanţe introduse în câmp magnetic suficient de intens (~ 10^4 Gauss).

FRESNEL în 1825 atribuie activitatea optică diferenţei în indici de refracţie n_L şi n_R ai mediului optic activ pentru lumina circular polarizată stânga (L – left) şi dreapta (R – right) la o anumită lungime de undă λ sau frecvenţă ν.

$$\alpha = (n_L - n_R)\pi / \lambda = (n_L - n_R)\frac{\pi\nu}{c} \qquad (2)$$

unde c - viteza luminii

În general $n_L > n_R$ pentru λ la care compusul optic activ este transparent;

$n_L >> n_R$ pentru λ la care compusul optic activ absoarbe.

Aceasta corespunde faptului că în vecinătatea unei benzi de absorbţie se produce o variaţie neregulată a indicelui de refracţie care induce o dispersie optică rotatorie (DOR) anormală Δα.

$$\Delta\alpha = [\alpha]^T_{\nu_2} - [\alpha]^T_{\nu_1} \qquad (3)$$

mărime extrem de sensibilă la influenţe structurale în molecula compusului optic activ.

COTTON în 1895 studiază dispersia anormală a rotaţiei optice şi elipticitatea luminii utilizate în măsurătorile de activitate optică în domeniul de absorbţie (fig. 18).

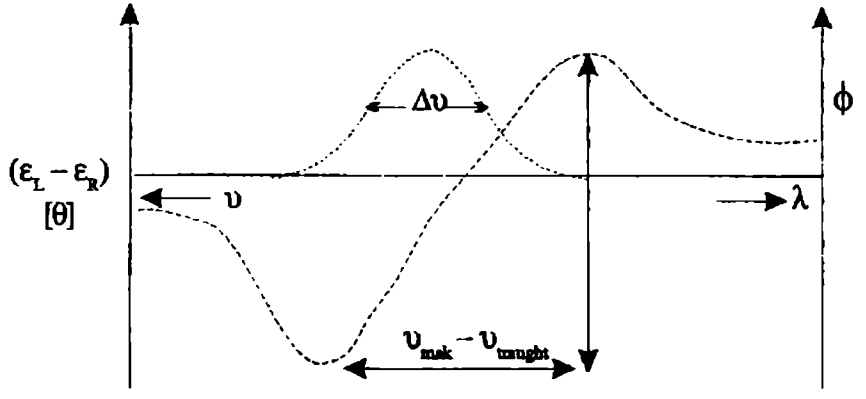


Fig. 18. Dicroismul circular (...) si dispersia rotatorie anormală (---) date de un compus asimetric (optic activ) în regiunea λ de absorbţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din cauza absorbției dierențiate la frecvențele de rezonanță cele două componente circulare după traversarea unui mediu optic activ se combină pentru a da lumina eliptic polarizată (fig. 17).

Rotația optică α este dată de unghiul între planul luminii incidente liniar polarizate și axa principală a luminii emergente polarizată eliptic, pe când raportul axei mici la axa mare a elipsei măsoară tangenta unghiului de elipticitate Ψ (v.fig. 17).

Axa mică și axa mare a elipsei sunt respectiv suma și diferența amplitudinilor celor două componente circular polarizate sau emergente din mediul optic activ.
Astfel că:

$$\tan\Psi = (a_L - a_R) / (a_R - a_L) \quad (4)$$

a_R, a_L – amplitudinile celor 2 componente.

Pentru unitatea de lungime a drmului optic amplitudinea – a – este corelată cu coeficienții de absorbție k.

$$a = a_o \exp(-2\pi k/\lambda) \quad (5)$$

În general, unghiul de elipticitate Ψ și dicroismul circular (DC) corespunzător la $k_L - k_R$, sunt mici și ecuațiile (4) și (5) dau cu bună aproximație:

$$\Psi = (k_L - k_R)\,\pi/\lambda \quad (6)$$

unde Ψ se măsoară în radiani/unitatea de drum optic.

În practică coeficienții molari de extincție definiți prin relația cunoscută în spectroscopia de UV:

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot 1} \log \cdot \frac{I_0}{I}$$

sunt mai utilizați decât indicii de absorbție k, iar elipticitatea se măsoară în grade sau în radiani.

Se definește analog pentru soluții:

elipticitatea specifică:

$$[\Psi]_\lambda^T = \frac{\Psi}{1 \cdot c} \quad (7)$$

elipticitatea molară:

$$[\theta] = [\Psi]_\lambda^T \cdot \frac{M}{100} \quad (8)$$

rotația molară:

$$[\phi] = [\alpha]_\lambda^T \cdot \frac{M}{100} \quad (9)$$

unde M – masă molară a compusului optic activ.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Elipticitatea molară este corelată cu dicroismul circular DC.

$$\theta = 3300\ (\varepsilon_L - \varepsilon_R) = 3300\ \Delta\varepsilon \qquad (10)$$

unde constanta 3300 rezultă din conversia în unităţile corespunzătoare.

Se consideră efect Cotton pozitiv sau DC+ pentru valorile pozitive ale elipticităţii molare θ, adică $\varepsilon_L > \varepsilon_R$ şi efect Cotton negativ sau DC- când $\varepsilon_L < \varepsilon_R$ conform ecuaţiei (10).

Se constată, de obicei, că maximul curbei de absorbţie în UV al substanţei optic active coincide cu maximul curbei de dicroism circular (v. fig. 18).

KUHN în 1958 deduce două relaţii între curbele DOR şi DC bazate pe presupunerea că, curba de dicroism circular este gaussiană şi pe observaţia că DOR anormală reprezintă în esenţă (fig. 18) derivata curbei de dicroism circular în raport cu frecvenţa.

Astfel, amplitudinea curbei de DOR este corelată cu dicroismul circular prin relaţia:

$$A = |\Phi|_{max} - |\Phi|_{min} = 4028\ (\varepsilon_L - \varepsilon_R)_{max} = 4028\ \Delta\varepsilon \qquad (11)$$

Diferenţa între frecvenţa corespunzătoare vârfului maxim şi minim (pick and through) şi curba de dispersie DOR este corelabilă cu lărgimea de bandă Δν la jumătatea maximului de dicroism circular prin relaţia:

$$\Delta\nu = 0{,}925\ (\nu_{max} - \nu_{min}) \qquad (12)$$

Curbele DOR şi DC sunt de asemeni corelabile prin ecuaţiile Kronig-Krammers care determină valorile mărimilor rotaţiei moleculare respectiv, ale elipticităţii moleculare:

$$[\Phi]_\lambda = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\theta]_{\lambda'} \frac{\lambda'}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda \qquad (13)$$

$$[\theta]_\lambda = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\Phi]_{\lambda'} \frac{\lambda'}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda \qquad (14)$$

În cazurile nu prea complicate maximul curbei de dicroism circular corespunde cu valorile λ_{max} din spectrul UV-Viz al substanţei studiate. Convenţional se consideră curba DOR pozitivă dacă [Φ] creşte odată cu λ şi o curbă DOR negativă când valoarea lui [Φ] scade odată cu creşterea lui λ.

4.1.4.2. Teoria mecanic cuantică despre activitatea optică

Rosenfeld (1928) atribuie puterea rotatorie a moleculei tranziţiilor electronice care au momente de tranziţie electric şi magnetic paralele sau antiparalele. Această teorie defineşte o cantitate care guvernează puterea rotatorie a unei tranziţii între

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

stările a şi b ale moleculei, *tăria rotatorului* R_{ba}, ca un produs scalar al momentelor de dipol electric şi magnetic ale tranziţiei:

$$R_{ba} = I_m (\Psi_a/P/\Psi_b) (\Psi_b/M/\Psi_a) \quad (15)$$

unde Ψ_a, Ψ_b sunt funcţiile de undă ale celor două stări electronice

P, M – operatorii momentelor de dipol electric şi magnetic

I_m – partea imaginară a produsului

Operatorul momentului magnetic conţine cantitatea imaginară i

$$M = (-ieh/4\pi mc)\frac{d}{d\varphi} \quad (16)$$

unde e şi m sunt sarcina şi masa electronului

h – constanta Planck

c – viteza luminii

φ – unghiul de rotaţie în jurul axei date.

Dar momentul electric P are definiţia: $P = e \cdot r$ (17)

r – este vectorul care defineşte poziţia electronului

Când sunt utilizate funcţii de undă reale ecuaţia (15) dă o tărie a rotatorului care este reală, fapt necesar pentru descrierea oricărei proprietăţi fizice măsurabile a moleculei. Pentru scopuri practice ecuaţia (15) poate fi scrisă astfel:

$$R_{ba} = p\mu \cos\theta \quad (18)$$

unde – p, μ sunt momentele de tranziţie reale, electric şi magnetic, iar θ este unghiul dintre direcţiile celor două momente. Experimental, tăria rotatorului pentru o tranziţie electronică poate fi obţinută din aria benzii de dicroism circular

$$R_{ba} = (3hc10^3 \ln 10/32\pi^3 N) \int[(\varepsilon_l - \varepsilon_r)/\nu]d\nu = 22.9\cdot10^{-40} \int[(\varepsilon_l - \varepsilon_r)/\nu]d\nu \quad (19)$$

unde ν - frecvenţa absorbţiei. Rezultă R în sistemul cgs.

Tăria rotatorului se poate obţine pe baza măsurării elipticităţii şi dicroismului circular, pe baza relaţiilor (10)- (12).

Tăria rotatorului este o mărime analogă tăriei dipolului D_{ba} care pentru o tranziţie dată reprezintă suma pătratelor dipolului electric, magnetic, şi momentului de multipol al tranziţiei. D_{ba}, în unităţi cgs, se obţine din aria benzii de absorbţie prin relaţia:

$$D_{ba} = (3hc10^3 \ln 10/8\pi^3 N) \int(\varepsilon/\nu)d\nu = 91.8\cdot10^{-40} \int(\varepsilon/\nu)d\nu \quad (20)$$

Tăria oscilatorului f în teoria clasică, este dată de numărul de electroni promovaţi în tranziţiile responsabile pentru banda de absorbţie şi este corelabilă cu tăria dipolului prin relaţia:

$$f_{ba} = 8\pi^2 mc\nu D_{ba}/3hc^2 = 0.476\cdot10^{30}\nu D_{ba} \quad (21)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tăria rotatorului şi tăria oscilatorului unei tranziţii electronice sunt subiectul *regulii sumelor* care sunt obţinute pe cale clasică şi cuantică. Condon (1925) arată că suma tăriilor rotatorului pentru toate tranziţiile prezente intr-o moleculă dată:

$$\Sigma R_{ba} = 0 \qquad (22)$$

Deoarece rotaţia moleculară la o frecvenţă dată este suma contribuţiilor tuturor tranziţiilor electronice:

$$[\Phi] = [96\pi N(n^2+2)/3hc) \sum_i R_i \nu_i^2 / (\nu_i^2 - \nu^2) \qquad (21)$$

Rezulta ca rotatia moleculara se anulează la frecvenţă infinită. Prin contrast, suma tăriei oscilatorilor pentru toate tranziţiile electronice ale unei molecule este egală cu numărul electronilor de valenţă:

$$\sum f_{ba} = n \qquad (24)$$

Suma tăriei oscilatorilor poate fi obţinută din variaţia indicelui de refracţie cu frecvenţa:

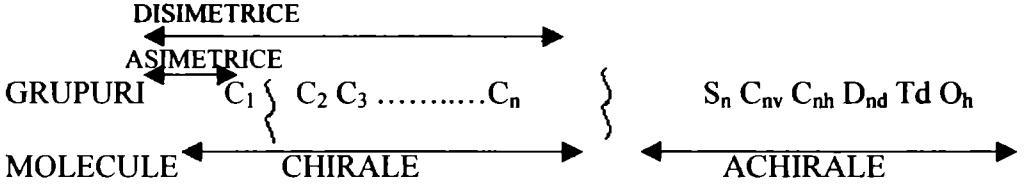
$$(n_\nu^2 - 1)/(n_\nu^2 + 2) = (Ne^2 d / 3\pi mM) \sum_i f_i / (\nu_i^2 - \nu^2) \qquad (25)$$

Lowry (1931) arată că suma $\sum_i f_i$ are o valoare cuprinsă între $\frac{1}{2}$ şi $\frac{1}{3}$ din numărul electronilor din stratul de valenţă.

4.1.4.3. Fenomenul de activitate optică în termenii teoriei mulţimilor şi teoriei grupurilor de simetrie

Kelvin (1893) defineşte ca *chirale* moleculele nesuperpozabile cu imaginea lor în oglindă. Moleculele *achirale*, mult mai numeroase, reprezintă figuri geometrice identice cu imaginea lor în oglindă. Relaţia între moleculele chirale-achirale poate fi definită riguros în limbajul teoriei mulţimilor sau în termenii teoriei grupurilor ,fapt realizat prima dată de Voigt (1905). Comparativ, sfera atribuită mulţimii moleculelor chirale are un volum mult mai redus decât aceea corespunzătoare moleculelor chirale. În ceea ce priveşte relaţia cu teoria grupurilor, încadrarea speciilor chirale în grupurile de simetrie rezultă din schema 5:

Schema 5. Încadrarea moleculelor chirale/achirale în grupurile de simetrie



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sunt trei condiţii sterochimice de simetrie pe care le îndeplinesc moleculele chirale [2]. Acestea cer ca molecula să fie lipsită 1) de centru de inversiune, 2) plan de simetrie, 3) de o axă improprie (rotaţie-reflecţie) de simetrie. Condiţiile stereochimice pentru activitatea optică sunt coincidente cu condiţiile de simetrie care permit ca într-o tranziţie electronică momentele de tranziţie electric şi magnetic să aibă o direcţie comună. Momentul de tranziţie al dipolului electric (v. ecuaţia (15)) trebuie să fie invariant în raport cu inversia, rotaţia sau reflecţia ceea ce corespunde condiţiei ca produsul direct al funcţiilor de undă a şi b să aparţină unei reprezentări conţinând o mişcare de translaţie T_z pentru tranziţia s $\rightarrow$ p_z (v. Schema 6)

Schema 6. **Regulile de selecţie pentru tranziţiile electronice**

Atomi hidrogenoizi	**Dipol electric**	**Dipol magnetic**
nr. cuantic principal	Δn = orice valoare	$\Delta n = 0$
nr. cuantic secundar	$\Delta l = \pm 1$	$\Delta l = 0$
nr. cuantic magnetic	$\Delta m = 0, 1$	$\Delta m = 0, 1$
Spinul electronic	$\Delta s = 0$	$\Delta s = 0$
Simetriile stărilor electronice sunt legate de Inversie Reflecţie sau Rotaţie-reflexie	u ⟷ g + ⟷ -	g ⟷ g g ⟷ u + ⟷ + - ⟷ -
Produsul direct al funcţiilor (stărilor) de simetrie se transformă ca:	o translaţie	o rotaţie

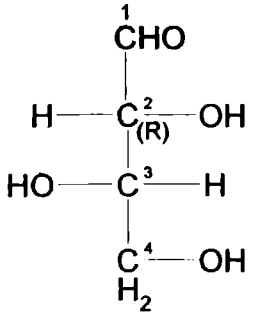
4.1.4.3. Relaţii între proprietăţile chiroptice şi structura moleculară

Structura chirală a unor molecule este determinantă pentru proprietăţile lor chiroptice. Deci, se pot obţine detalii asupra structurii din măsurarea acestor proprietăţi. Vom evidenţia apariţia corelaţiilor fundamentale.

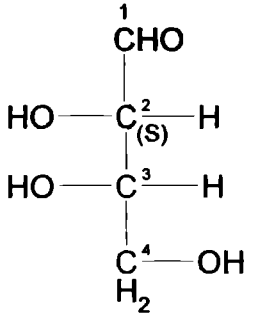
- Van't Hoff (1875) enunţă *principiul superpoziţiei*: fiecare centru de asimetrie (centru de chiralitate) contribuie individual la valoarea rotaţiei moleculare. Daca L-treoza si L-eritroza cu 2 carboni activi diferă între ele prin configuraţia atomului C_2 a cărui contribuţie o notăm cu +x, respectiv cu –x, atunci putem scrie ecuaţiile:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$x + y = 19$
$-x + y = 14.5$
Rezultă $x = 2.25$, $y = 16.5$.



L-treoza
$[\alpha]_D^{20} = 19°$

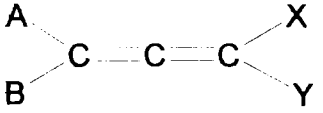


L-eritroza
$[\alpha]_D^{20} = 14{,}5°$

Continuând acest tip de raționament Brewster (1959) obține contribuția la rotația optică a grupei de alcool secundar. Dar în fază lichidă rotația optică este o însumare a efectelor produse de molecule orientate în mod statistic, astfel că principiul lui le Bel şi Van't Hoff nu se aplică decât dacă atomii de carbon asimetrici (responsabili de activitatea optică) sunt separați de 3 carboni saturați.

- Regula Boys-Brewster (1935) [13] prevede faptul că o specie moleculară CABCD va fi *dextrogiră* numai dacă polarizabilitatea (sau volumul) celor 4 substituenți variază în ordinea: $V_A < V_B < V_C < V_D$.

- Regula Lowe –Brewster (1965) se referă în mod similar la alenele enantiomere:



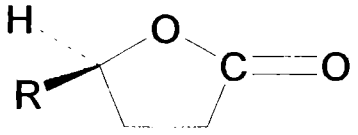
acestea vor fi dextrogire dacă $V_A > V_B$ şi $V_X > V_Y$.

- Regula *depărtării* a lui Ciugaeff (1898) examinează relația între mărimea rotației moleculare şi creşterea sistematică a masei moleculare într-o serie omologă. Influența unei specii optic active modificată structural asupra valorii rotației moleculare este cu atât mai mare cu cât schimbarea se produce mai aproape de centrul de chiralitate. Ciugaeff mai arată că "începând de la un membru al seriei omologe sporirea greutății moleculare a substituenților nu mai are importanță asupra

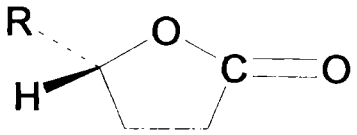
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

puterii rotatorii care rămâne practic constantă". Această regulă are recente aplicații (v. lucrările practice aferente).

- Regula *lactonică* a lui Hudson prevede că lactonele *a* sunt *dextrogire* (atomul de H de la carbonul alcoxi este așezat sub planul lactonic) și *levogire* în cazul formei *b*.



a



b

Acest fapt poate fi explicat din punct de vedere al regulii octanților. În prezent corelațiile între activitatea optică și structura moleculară se fac pe baza valorilor efectului Cotton ținând cont de interacția între scheletul molecular chiral și un cromofor perturbat. Se pot deosebi 1) cromofori intrinsec simetrici, 1) cromofori intrinsec disimetrici 3) mai mulți cromofori aflați în interacțiune și dispoziție spațială chirală [5].

- Regulile Yamana sunt elaborate din 1972. Ideea de plecare a fost existența unei corelații între rotația molară $[\Phi]_D^{20}$ a unui derivat halogenat de zahăr RX și refracția atomică R_D (sau polarizabilitatea $\bar{\alpha}$) substituentului X. Aceste corelații par valide pentru toate tipurile de compuși fiind formulate ca regulile Yamana (în număr total de 18).

Regula 1: $[\Phi]_D^{20} = a + b\,S$

unde X =H, OH, F, Cl, Br, I

a, b = constante dependente de vecinătatea R

S – ct legată de proprietatea optică a lui X

Regula 2: Valoarea lui S este egală cu refracția atomică R_D numai pentru halogeni. Pentru a descrie în termeni analitici regularitățile privind rotația moleculară a unor steroide Yamana are în vedere valorile obținute în literatură pentru 61 derivați ai 5α-colestanului deci, are o bază de date destul de consistentă [12].

4.1.4.4. Utilizarea puterii rotatorii în determinări de cinetică chimică

În determinările cinetice puterea rotatorie a reactanților sau produșilor de reacție poate fi utilizată fie pentru determinarea vitezelor de reacție (v. lucrările de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cinetică chimică din anul II) fie pentru descrierea mecanismelor de reacţie. Vom exemplifica acest tip de aplicaţie pentru cazul studiului mecanismelor de reacţie în cazul substituţiei nucleofile (S_N).

Un proces de acest tip se poate descrie ca

$$X - R + Y^- \longrightarrow X + R - Y$$

unde X – grupare emergentă atrăgătoare de electroni

Y – un lanţ nucleofil

În cazul în care o substanţă cu activitate optică reprezentând enantiomerul dextrogir (O.A.(D)) suferă procesul de substituţie nucleofilă din punct de vedere al mecanismului se pot justifica două procese ca în schema:

$$\text{O.A.(D)} \xrightarrow{\text{inversie Walden}} \text{OA(L)} - SN_2$$

$$\xrightarrow[R^+(hsp^2)]{} \text{racemic} - SN_1$$

În cazul mecanismului SN_2 prin măsurători de activitate optică constantăm inversarea puterii rotatorii. În cazul mecanismului SN_1 constatăm anularea puterii rotatorii, coincidentă cu formarea racemicului.

Pentru cazul SN_2 reacţia decurge într-o singură etapă care are ordinul 2 şi corespunde unei viteze de reacţie :

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_2[RX][Y^-]$$

În cazul mecanismului SN_1 procesul decurge în două etape prima fiind de ordinul 1:

$$RX \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ + X^- \qquad \text{unde } R^+ \text{ corespunde hibridizării } sp^2$$

$$R^+ + Y^- \xrightarrow{k_2} R - X$$

Viteza procesului este descrisă de ecuaţia:

$$\frac{d[RX]}{dt} = k_1 k_2 \frac{[RX][Y^-]}{k_{-1}[X^-] + k_2[Y^-]}$$

4.1.4.5. Puritatea enantiomeră – posibilităţi de control analitic al proceselor preparative

Determinarea purităţii enantiomere sau purităţii optice a unei substanţe optic-active, a unui preparat, care conţine ca şi component o substanţă optic-activă, prezintă un interes teoretic şi practic deosebit.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sub aspect teoretic, scăderea purității enantiomere (sau optice) în cursul unei reacții chimice poate da adesea o informație valoroasă privind mecanismul de reacție (v. exemplul anterior) pe baza cunoașterii acestei mărimi pentru materiile prime și produsul de reacție. Sub aspect practic în sinteza organică fină, de exemplu, în sinteza de polipeptide, o cantitate mică de impuritate optică în momentul inițial poate duce la un compus polimeric de omogenitate scăzută.

Puritatea enantiomeră este o măsură a excesului unuia din enantiomeri față de celălalt (L-levogir sau D-dextrogir) și poate fi exprimată prin relații de tip analitic astfel:

$$P_L = \frac{X_L}{X_L + X_D} \qquad \text{sau} \qquad P_L = \frac{\eta_L}{\eta_L + \eta_D} \cdot 100$$

unde X_L, X_D – fracțiile molare

η_L, η_D – numărul de moli al izomerilor optici

Puritatea enantiomeră poate fi determinată fără separarea enantiomerilor din măsurători de activitate optică pe baza relației:

$$P_L = \frac{[\alpha_{amestec}]_\lambda^T}{[\alpha_{Labsolut}]_\lambda^T} \cdot 100 \qquad \text{j}$$

unde $[\alpha_{amestec}]_\lambda^T$ - presupune o măsurătoare de activitate optică în amestec și cunoașterea puterii rotatorii corespunzătoare izomerului L izolat în stare pură, notată $[\alpha_{Labsolut}]$ mărime care este tabelată pentru izomerii izolați în stare pură la 20°C și pentru radiația D (λ = 589 mm) în literatură [5].

4.1.5. Metode RMN avansate

Odată cu introducerea instrumentelor RMN moderne cu transformată Fourier a devenit posibilă realizarea unor experimente mai deosebite în urma cărora au apărut tehnicile RMN avansate.

Într-un spectrometru FT-RMN computerul care operează instrumentul poate fi programat pentru a controla programarea (timing) și durata unui puls de excitare, adică a pulsului de radiofrecvență utilizat pentru excitarea spinului nuclear.

O programare strictă poate fi realizată și relativ la decuplarea transmițătorilor care operează în timpul secvenței pulsului (v. fig. 19). Pentru spectrul RMN secvența pulsului constă din : pulsul de excitare de la transmițător, timpul de achiziție în care

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se observă aspectul scăderii libere a inducției (*free induction decay* - FID) care este colectat în formă digitizată în computer şi o perioadă (delay) de relaxare în care nucleele sunt lăsate să se relaxeze pentru a stabili populația de echilibru a celor 2 stări.

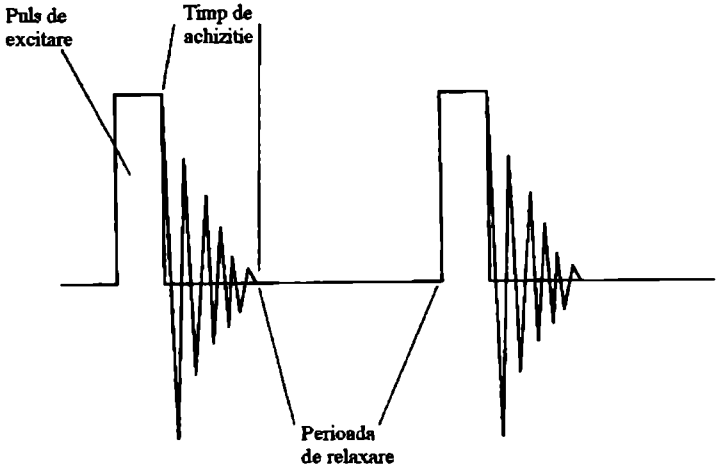


Fig. 19. O secvență de puls simplă după [8]

Există multe posibilități de intervenție în această secvență. De exemplu se pot transmite 2 semnale prin aceeaşi probă. În spectrul ^{13}C RMN un astfel de puls este transmis la frecvența de absorbție (de rezonanță) a nucleelor de ^{13}C. În acelaşi timp un al doilea transmițător axat pe frecvența ^{1}H în probă transmite o bandă (gamă) largă de frecvențe pentru a decupla nucleele de ^{1}H de ^{13}C (v. fig. 20).

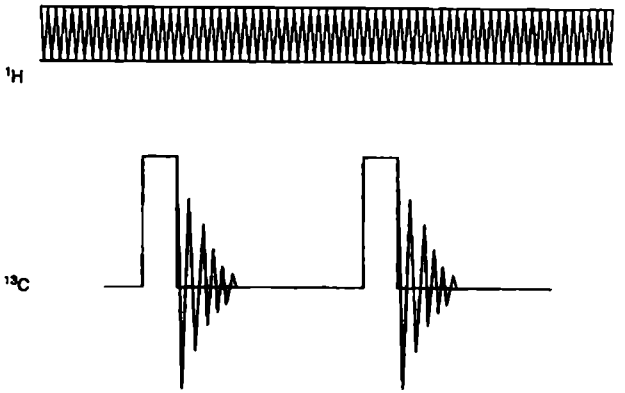


Fig. 20. Secvență de puls RMN ^{13}C decuplată de proton după [8].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De asemenea la determinarea spectrului ^{13}C se pot obține spectre de proton cuplate și se poate beneficia de efectul amplificării nucleare Overhauser. În această metodă, care este numită spectru de proton cuplat cu amplificare NOE (sau gated decoupling spectrum) decuplatorul este deschis în intervalul dinaintea pulsului ^{13}C. Când pulsul de excitare este transmis decuplatorul este scos, și este reintrodus in timpul perioadei de relaxare. Deoarece decuplatorul este scos în timpul pulsului de excitare, decuplarea de spin a atomilor ^{13}C nu este observată (se observă un spectru de proton cuplat) (v. fig 21). În mod diferit se procedează pentru a obține puls de frecventa cu barieră inversă de decuplaj.

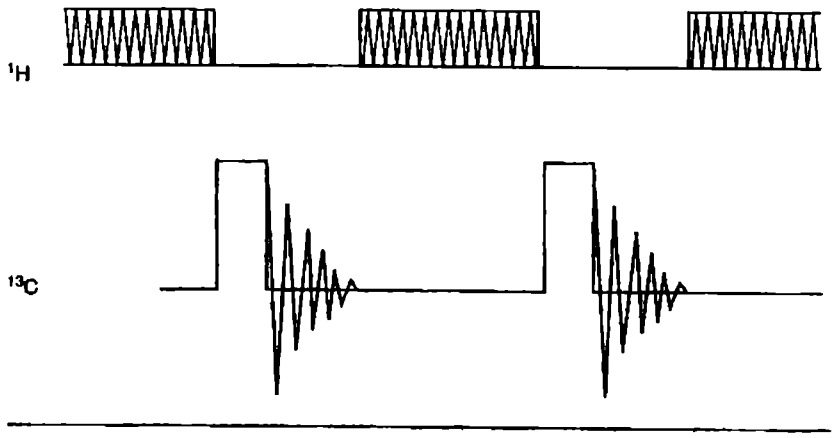


Fig. 21. Secvență de puls cu barieră de decuplaj după [8].

În esență computerele atașate instrumentelor FT-RMN moderne sunt foarte versatile și capabile de a descrie secvențe de puls mai complexe și interesante. Se poate transmite puls 1 și 3, direcționate pe una din axele de coordonate. Deci în metodele RMN avansate se utilizează niște secvențe complexe și se analizează modul în care rezultatele pot fi aplicate la rezolvarea unor probleme structurale.

Pentru a înțelege tehnicile avansate trebuie să luăm în considerare proprietățile generale ale celor 2 nuclee magnetice generatoare de spectre RMN importante pentru chimia organică ^1H, ^{13}C. Vectorii de câmp generați de fiecare vor da naștere unui vector rezultant numit *vector de magnetizare nucleară* (sau bulk magnetization vector). Vectorii magnetici nucleari individuali precesează în jurul axei principale a câmpului magnetic (Z). În consecință, se va descrie mai ușor ceea ce se întâmplă cu nucleele individuale prin examinarea comportării vectorului de magnetizare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Într-un instrument RMN cu transformată Fourier radiofrecvența este transmisă în probă sub forma unui puls de foarte scurtă durată (1-10 microsecunde, μsec). În acest timp radiofrecvența transmițătorului este introdusă pe direcția + sau – a axelor x, y sau z.

Forma pulsului exprimată ca amplitudine în funcție de timp este dată în fig. 22.

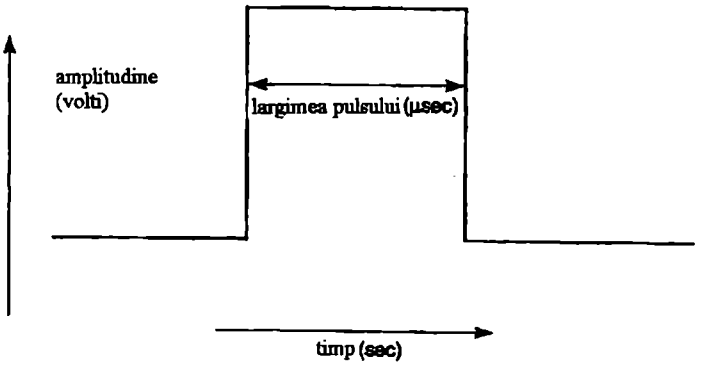


Fig. 22. Puls cu undă pătrată

La aplicarea acestui puls probei durata pulsului este selectată pentru a produce un unghi specific de rotire (tip angle) a vectorului de magnetizare. Astfel este selectată o durată a pulsului (adică o lărgime a lui care să determine o rotație de 90° a vectorului magnetizare (pulsul de 90° v. fig. 23)

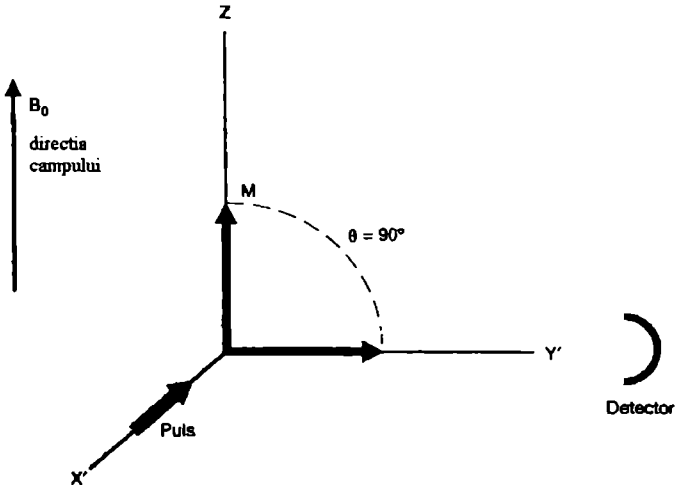
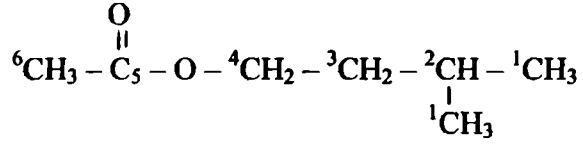


Fig. 23. Efectul unui puls de 90° (M-vectorul de magnetizare al probei) [8].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.5.1. Tehnica DEPT

Experimentul numit Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer – (DEPT) din spectroscopia RMN ^{13}C a devenit una din cele mai importante tehnici pentru determinarea numărului de hidrogeni ataşaţi la un atom de carbon dat. Secvenţa de puls cuprinde un program (set) complex de pulsuri şi timpi de întârziere pe canalele ^{1}H şi ^{13}C. Ca rezultat carbonii cu unul, doi sau 3 atomi de H ataşaţi arată diferite faze. Într-un spectru DEPT carbonii metinici şi metilici au peak-uri pozitive pe când cei metilenici peakuri negative. Carbonii cuaternari nu sunt detectaţi într-un experiment DEPT. Există şi în acest caz câteva variante de înregistrare a spectrului, dar cea mai utilizată este cea specificată anterior. În multe cazuri un spectru obţinut prin această tehnică permite atribuirea peakurilor mai uşor decât într-un spectru ^{13}C RMN cu proton decuplat. În fig. 24 este dat spectrul DEPT al acetatului de izopentil



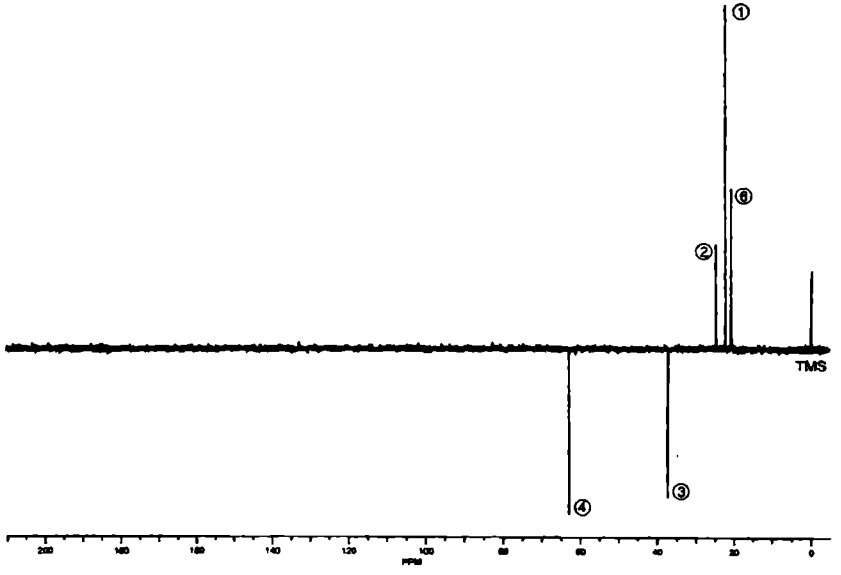


Fig. 24. Spectrul DEPT-135 al acetatului de izopentil în $CDCl_3$ după [8]

Astfel celor 2 carboni metilici (1) le corespunde peak-ul cel mai intens la 22.3 ppm iar pentru (6) corespunde peak-ul de la 20.8 ppm. Carbonul metinic (2) are atribuit

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

peak-ul de la 24.9. Carbonii metilenici au peak-urile inversate (negative) (3) la 37.1 ppm şi (4) la 63.0 ppm deoarece este dezecranat fiind mai aproape de atomul de oxigen electronegativ. Atomul carbonilic (5) nu apare în spectrul DEPT! Carbonii cuaternari apar doar în spectrul ^{13}C RMN.

4.1.5.2. Metodele spectroscopice bidimensionale

În experimentele monodimensionale semnalul este prezentat ca o funcţie de un singur parametru (deplasarea chimică). În cele bidimensionale sunt 2 axe de coordonate pentru reprezentarea deplasărilor chimice. Semnalul este reprezentat ca o funcţie de fiecare din aceste deplasări. Datele sunt reprezentate ca o reţea (grid).

Două reprezentări bidimensionale au cele mai frecvente aplicaţii. Una este numită spectroscopia de corelare H-H, cunoscută sub acronimul COSY. Intr-un experiment COSY deplasarea chimică în spectrul de proton este reprezentată pe ambele axe. A doua tehnică importantă este HETCOR (Heteronuclear Correlation Spectroscopy) – în care deplasarea chimică a protonilor este reprezentată pe o axă pe când deplasarea chimică din spectrul ^{13}C pentru aceeaşi probă este reprezentată pe a doua.

4.1.5.2.1. Tehnica COSY. Pentru a vedea cum se obţin informaţiile din spectrele COSY se consideră câteva exemple de complexitate crescătoare. De exemplu spectrul COSY al 2-nitropropanului $CH_3 - CH - CH_3$ v. fig. 25.

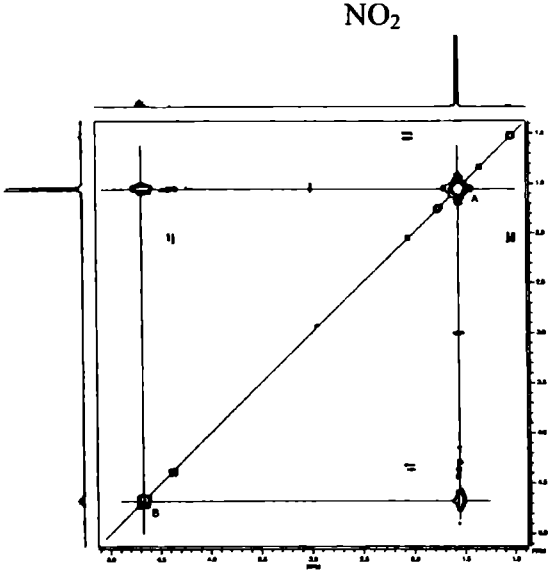


Fig. 25. Spectrul COSY al 2-nitropropanului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se observă că spectrul ^{1}H RMN al nitropropanului este reprezentat pe axele orizontală şi verticală şi fiecare axă este calibrată în raport cu valoarea deplasării chimice în ppm. Spectrul COSY prezintă spoturi distincte pe diagonala orientată între colţul drept superior şi cel stâng inferior. Ducând linii verticale şi orizontale de la fiecare spot de pe diagonală se poate uşor observa că fiecare spot diagonal corespunde cu acelaşi peak de pe axe. Peakurile diagonale servesc doar ca puncte de referinţă. Peak-urile importante din spectru sunt cele nediagonale. În spectrul 2-nitropropanului se trasează o linie orizontală de la spotul de 1.56 ppm care este notat A şi corespunde protonilor metilici. Această line orizontală intersectează un spot nediagonal (în partea superioară stângă a spectrului COSY) care corespunde peak protonului metinic de la 4.66 ppm (notat cu B) O linie verticală trasă de la acest spot nediagonal intersectează spotul de pe diagonală care corespunde protonului metinic B. Deci acest spot nediagonal corelează protonii metilici şi metinici cum era de aşteptat. Un rezultat similar va fi obţinut trasând o linie verticală de la spotul A de la 1.56 ppm şi o linie orizontală de la spotul B situat la 4.66 ppm – cele 2 linii se intersectează pe al-2-lea spot nediagonal (în partea din jos dreapta a spectrului COSY).

În cazul spectrului COSY (v. fig. 26) al acetatului de izopentil cu formula şi numerotarea dată anterior se observă o serie de spoturi distincte pe diagonală, pentru fiecare spot corespunzând acelaşi peak pe fiecare din axele de coordonate.

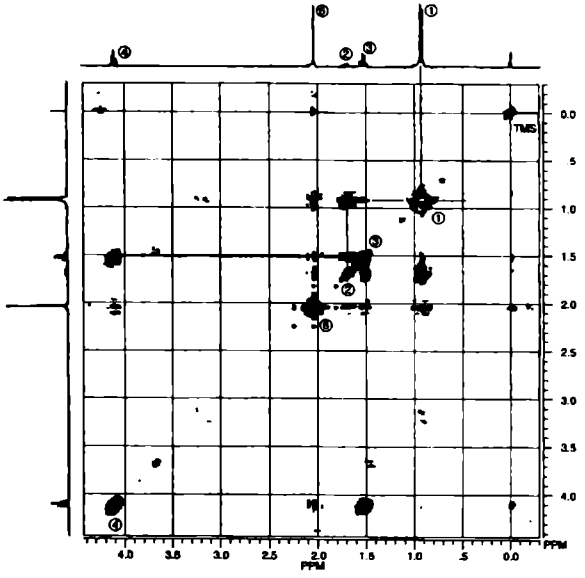


Fig. 26. Spectrul COSY al acetatului de izopentil.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Liniile au fost trasate ca să faciliteze identificarea corelaţiilor. În spectrul COSY observăm că protonii celor 2 grupări metil echivalente (1) corelează cu protonii metinici (2). Se poate observa de asemeni corelaţia între cele 2 grupări metilenice (3) şi (4) şi între protonii metinici (2) şi gruparea vecină metilenică (3). Grupa metil din funcţia acetat (6) nu trebuie să arate peakuri nediagonale din cauză că nu cuplează cu alţi protoni în moleculă.

Spoturi "extra" sau suplimentare dacă există în spectrul COSY au intensităţi mult mai mici şi pot indica interacţiuni peste 3 legături (long range couplings interactions).

4.1.5.2.2. Tehnica HETCOR. Protonii şi atomii de carbon pot interacţiona în 2 moduri distincte: având fiecare proprietăţi magnetice pot induce relaxarea reciprocă sau pot interacţiona prin cuplaj de spin. Distincţia între valorile ordinelor de cuplaj oferă o metodă sensibilă de identificare a carbonilor şi protonilor legaţi direct.

În acest caz se reprezintă deplasările chimice ale ^{13}C de-a lungul unei axe şi deplasările chimice ale protonilor pe cealaltă axă. Un spot intens va corespunde existenţei unei legături C-H. Vom putea atribui atomii de carbon pe baza unor deplasări protonice cunoscute sau vom putea atribui protonii pe baza unor deplasări chimice ale carbonului cunoscute. Spectroscopia HETCOR este adecvată pentru studiul unor molecule mari şi complexe.

În fig. 27 este un exemplu de spectru HETCOR pentru 2-nitropropan cu formula dată anterior. Pe axa y este spectrul protonilor pe x este spectrul ^{13}C.

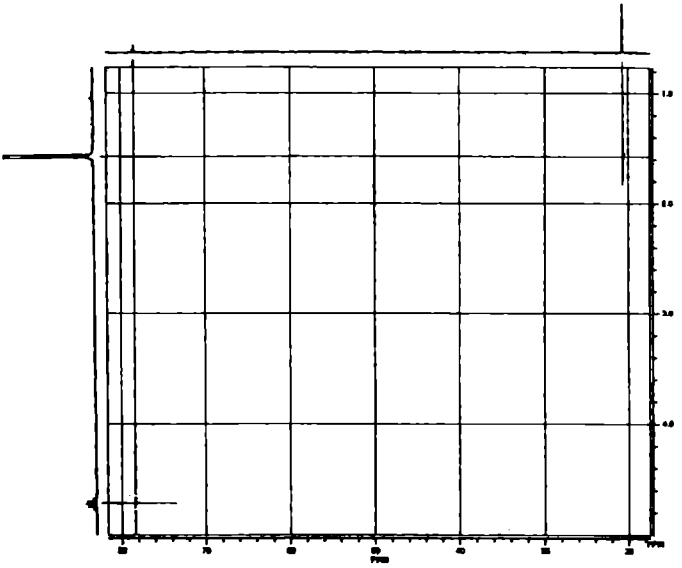


Fig. 27. Spectrul HETCOR al 2-nitropropanului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Peakul corespunzător carbonilor metilici este la 21 ppm; pentru carbonul metinic apare la 79 ppm. Pe axa verticală trebuie observat dubletul pentru protonul metinic de la 4.66 ppm. Ducând o linie verticală de la peakul corespunzător metilului din spectrul C şi una orizontală de la peak-ul metil din spectrul protonic cele 2 linii se intersectează într-un punct în reprezentarea bidimensională unde este marcat un spot. Acest spot ne arată că protonul de la 1.56 ppm şi carbonul de la 21 ppm reprezintă aceeaşi poziţie în moleculă. Adică H este legat la carbonul respectiv. Acelaşi lucru este valabil si pentru spotul din coltul de jos stânga al diagramei care corelează valorile corespunzătoare C de la 79 ppm şi septetului protonilor de la 4.66 ppm (aceeaşi poziţie în moleculă).

Din tehnica HETCOR ne putem da seama despre prezenţa centrilor chirali. O mare varietate de tehnici avansate poate fi aplicată pentru moleculele complexe. Pe măsură ce computerele devin mai rapide şi mai puternice, iar chimiştii înţeleg ce fel de secvenţe de pulsuri pot utiliza, pe măsură ce se scriu programe mai complexe pentru conntrolul acestor secvenţe şi pentru tratarea de date va deveni posibilă aplicarea spectroscopiei RMN la sisteme din ce în ce mai complicate.

4.1.5.3. Aplicaţii ale Rezonanţei Magnetice în diagnoză

Principiile care guvernează experimentele RMN descrise anterior au găsit aplicaţii în medicină. O unealtă de diagnostic foarte importantă este aşa numita MRI (Magnetic Resonanace Imaging) pentru vizualizarea accidentelor şi a existenţei unor forme de anormalitate în ţesuturi.

Un astfel de instrument utilizează un câmp magnetic supraconductor cu o tărie a câmpului de 1 tesla. Magnetul este construit cu o cavitate interioară largă astfel încât corpul uman să poată intra înăuntru. Un solenoid transmiţător-receptor (cunoscut ca solenoid de suprafaţă) este poziţionat în afara corpului, exact lângă aria ce trebuie examinată. În majoritatea cazurilor se utilizează numai spectroscopia ^1H RMN deoarece H este prezent în moleculele de apă din ţesutul viu. Se obţin din diferite unghiuri o serie de imagini plane care sunt colectate şi stocate în computer. Când datele au fost colectate computerul procesează rezultatele şi generează o figură tridimensională corespunzătoare densităţii de protoni în regiunea corpului vizată pentru studiu. Nucleele ^1H din moleculele de apă care nu sunt legate cu celulele vii au timpi de relaxare diferiţi faţă de nucleele ^1H din moleculele de apă legate de ţesut. Moleculele de apă care apar într-o stare înalt ordonată au un timp de relaxare mai scurt decât moleculele de apă aflate într-o stare mai dezordonată. Gradul de ordonare a moleculelor de apă variază în diferite tipuri de ţesuturi, în special în ţesuturile bolnave comparate cu cele normale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Secvenţe specifice de puls detectează aceste diferenţe în timpii de relaxare pentru protonii moleculelor de apă din ţesutul care este examinat. Când rezultatele scanării sunt procesate imaginea produsă arată diferite densităţi ale semnalelor depinzând de gradul de ordonare al moleculelor de apă. Ca rezultat se observă clarităţi diferite ale ţesuturilor. Radiologul poate examina atunci imaginea şi să spună ce anormalităţi apar (v. fig. 28).

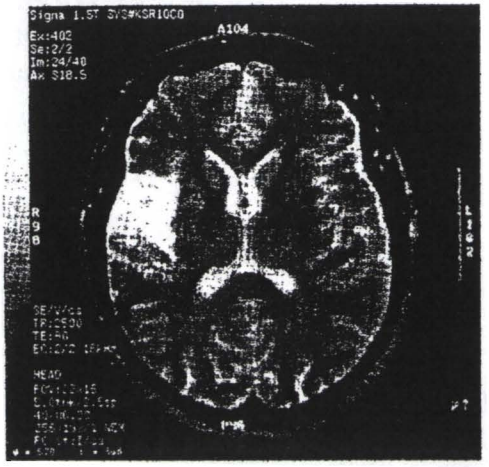


Fig. 28. Scanare MRI a capului arătând prezenţa unei hemoragii cerebrale.

Metoda RMI nu este limitată doar la studiul moleculelor de apă. În prezent sunt proiectate secvenţe de puls pentru studiul distribuţiei lipidelor.

Avantajele MRI în raport cu metodele de diagnostic bazate pe RX sau CAT (computerized axial termography) constau în: este o metodă nedureroasă, non-invazivă, nu necesită expunerea pacientului la doze mari de raze X sau radioizotopi – este mai adecvată decât acestea pentru studiul anormalităţii metabolismului ţesuturilor moi.

4.1.5.4. Probleme propuse

1. Să se interpreteze spectrul HETCOR al acetatului de izopentil. (v. fig. 29).
2. Să se interpreteze spectrul ^{13}C şi DEPT al citronelolului (v. fig. 30, fig. 31 şi fig. 32).
3. Să se interpreteze spectrul COSY HH al citronelolui (v.fig. 33).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

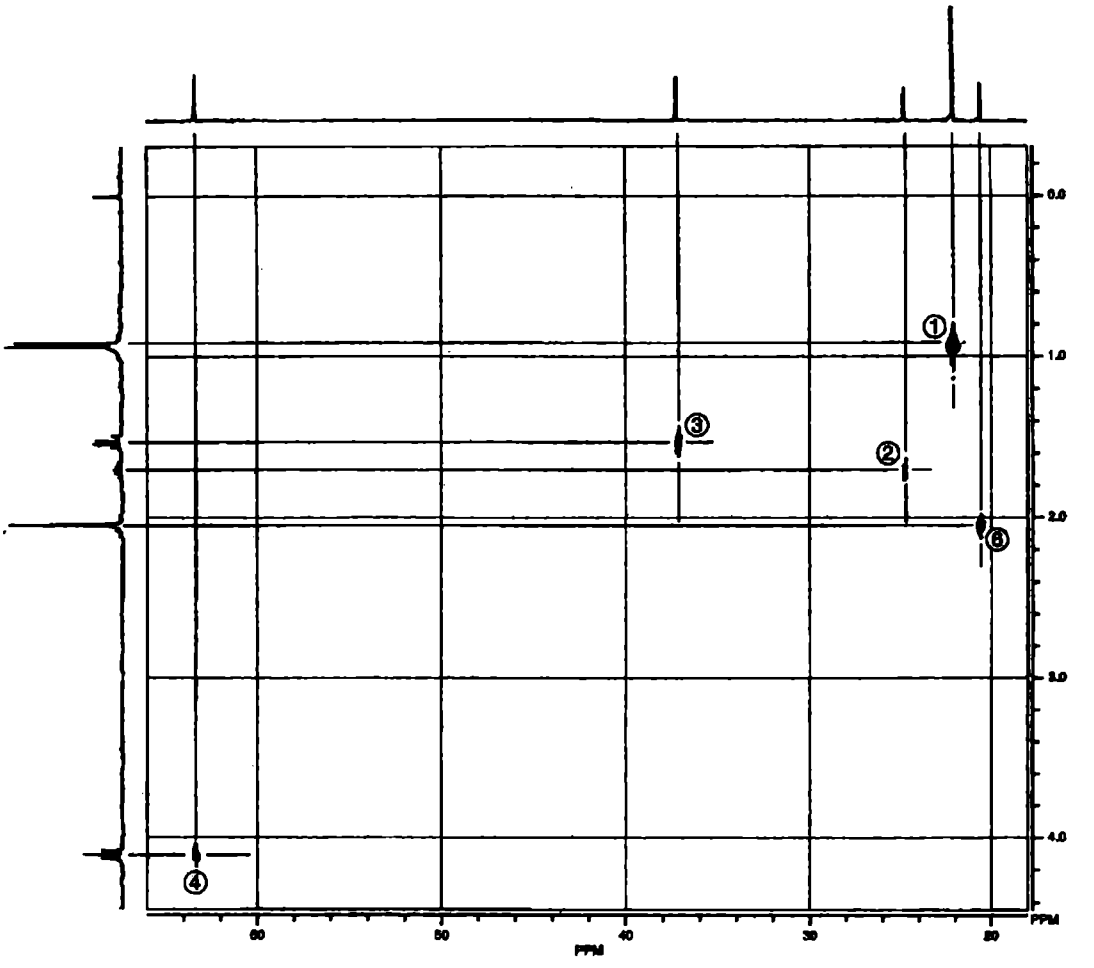


Fig. 29. Spectrul HETCOR al acetatului de izopentil după [8].

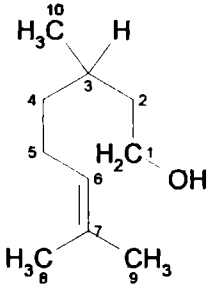


Fig. 30. Formula structurală şi numerotarea citronelolui

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

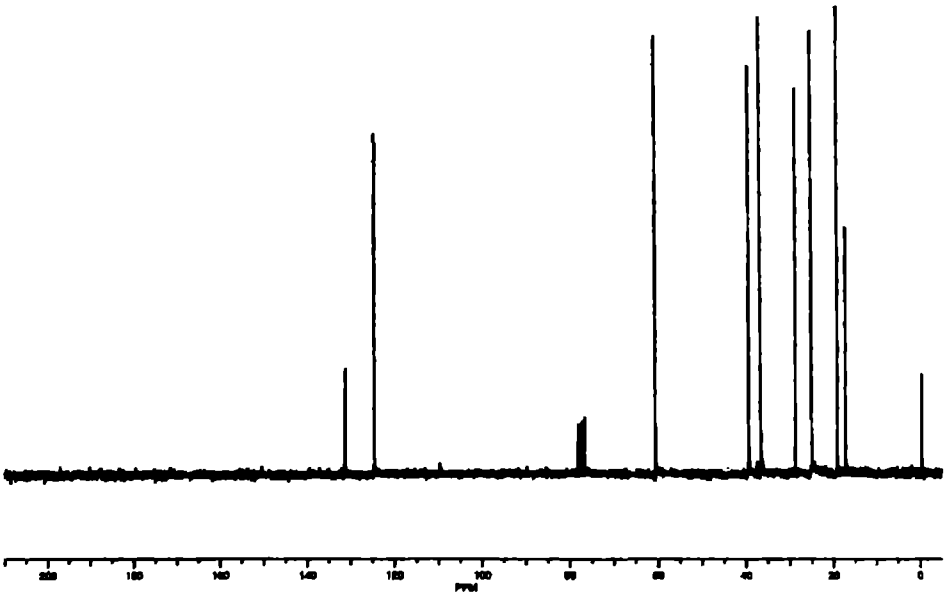


Fig.31. Spectrul ^{13}C al citronelolului după [8].

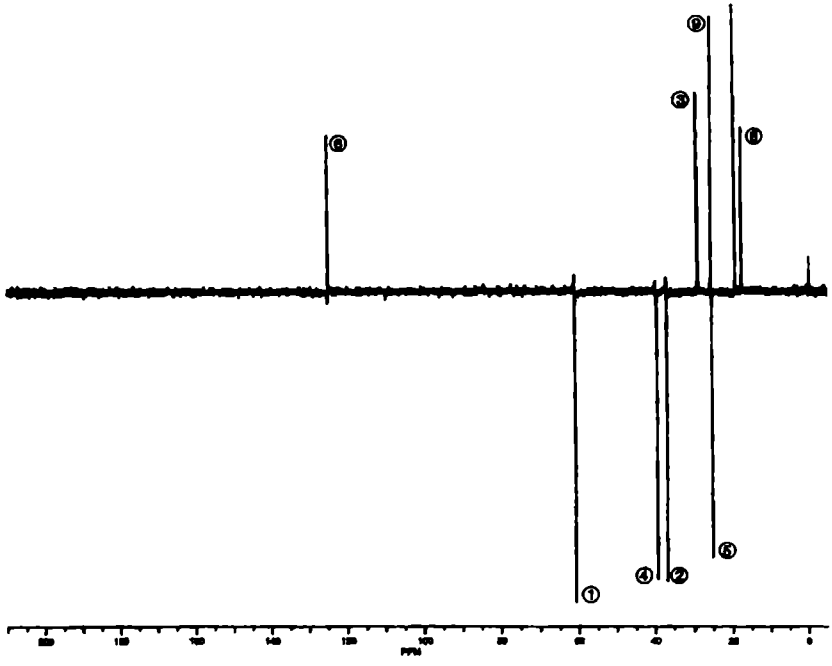


Fig. 32. Spectrul DEPT al citronelolului după [8].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

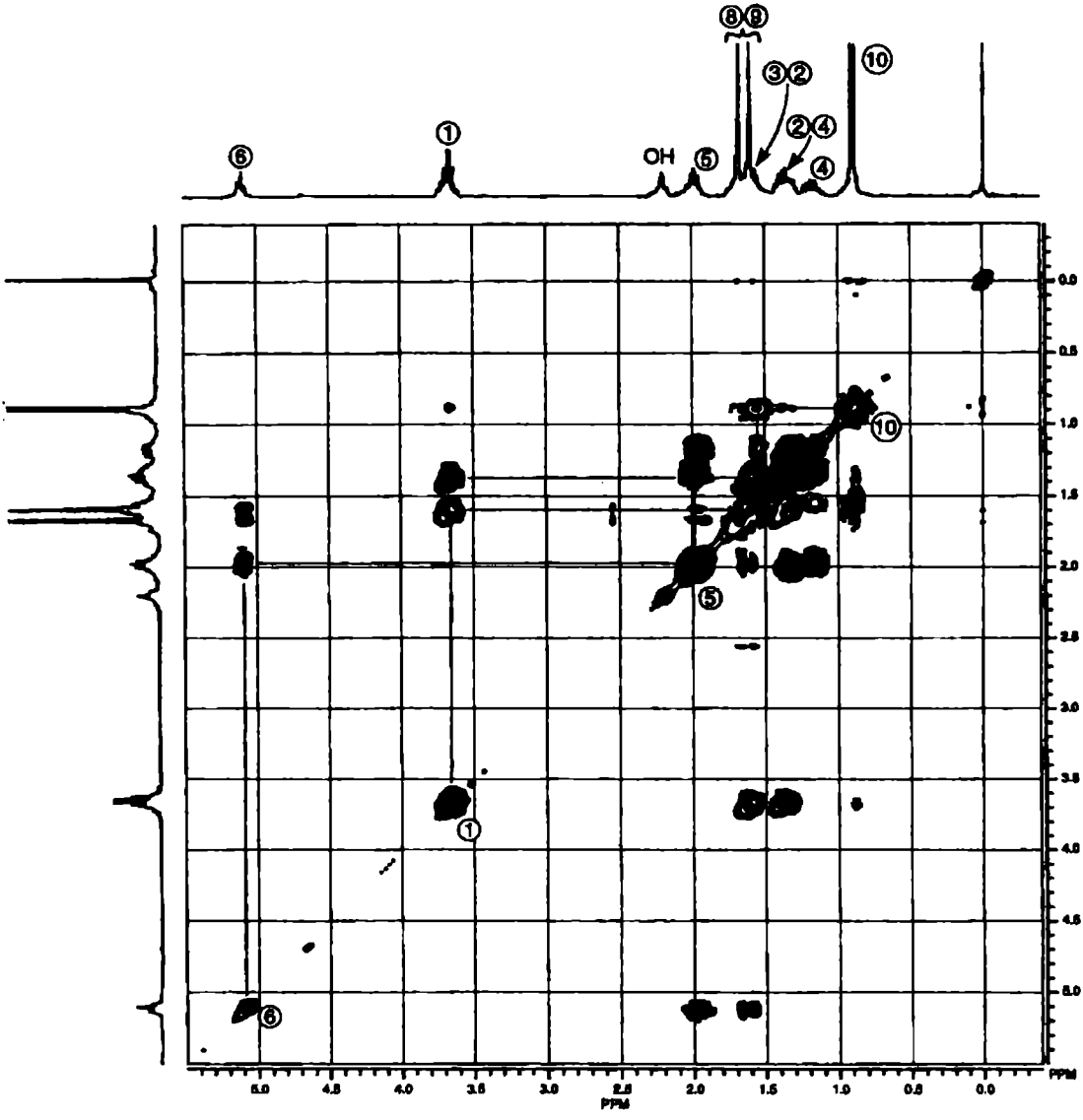


Fig. 33. Spectrul COSY HH al citronelolului după [8].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.6. Spectroscopia de rezonanţă nucleară de cuadrupol (RNQ)

La nucleele cu formă sferică (cu valori ale spinului nuclear $I_N = 0, 1/2$) sarcina electrică poate fi considerată punctiformă. Pentru valori ale spinului nuclear $I_N \geq 1$ nucleul este asimilabil cu un elipsoid de rotaţie – ca urmare apare o asimetrie a sarcinii electrice. Din această cauză nucleul se comportă ca un cuadrupol electric. Cuadrupolul este caracterizat prin momentul cuadrupolar Q, măsura deviaţiei distribuţiei de sarcină nucleară de la simetria sferică. Dimensionalitatea lui [Q] = [sarcina (distanţa)^2] practic se exprimă numai în cm^2. De exemplu la ^{35}Cl $I_N = 3/2$, $Q = -0{,}0810^{-24}$ cm^2 [5]. Semnul minus indică faptul că axa mare a elipsoidului este perpendiculară pe momentul de spin nuclear [5, 14, 15].

În câmp electric neuniform apare o interacţie între câmpul electric şi cuadrupol a cărei energie depinde de constanta de cuplaj cuadripolar definită de produsul Q·q unde q este gradientul câmpului electric la nucleu.

Nucleele se află de fapt în câmpul electric creat de învelişul electronic şi dacă aceasta nu este de simetrie sferică apare o interacţie între momentul cuadripolar al nucleului şi acest câmp electric. Energia de interacţiune cuadripolară este cuantificată corespunzător diferitelor orientări ale nucleului, deci vor exista diferite nivele de energie.

$$E = e^2 Q \cdot q \frac{\left[3m_{I_N}^2 - I_N(I_N+1)\right]}{4I_N(2I_N-1)} \times \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/3}$$

unde $m_{I_N} = 2I_N + 1$ deci m_{I_N} variază de la ($-I_N \ldots I_N$)

$$\eta = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial y}\right) / \frac{\partial \varepsilon}{\partial z}$$ - parametrul de asimetrie ce caracterizează câmpul.

Reluând exemplul Cl^{35} vom observa faptul că în ionul Cl^- învelişul electric este de simetrie sferică (corespunzătoare configuraţiei închise de gaz rar a Ar) şi nu apare nici o interacţie. În atomul liber de Cl^{35} sau în molecule ca Cl_2, CH_3Cl, *etc* câmpul electric creat de învelişul electronic are o simetrie axială. Faţă de axa respectivă momentul de spin nuclear poate avea 4 orientări corespunzător valorilor lui m_{I_N} : 3/2, 1/2, – 1/2, -3/2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru $m_{I_N} = \pm 3/2$ rezultă $E = \frac{Qqe^2}{4}$

Pentru $m_{I_N} = \pm 1/2$ rezultă $E = -\frac{Qqe^2}{4}$

Deci, în câmp axial nivelul cuadripolar se scindează în două nivele dublu degenerate cu $\Delta E = Qq/2$. Între aceste nivele pot avea loc tranziţii prin rezonanţă respectându-se regula de selecţie: $\Delta m_{I_N} = \pm 1$. În cazul nucleelor cu $I_N = 3/2$ condiţia de rezonanţă este:

$$h\nu = \frac{Qq}{2}$$

Dacă $I_N = 5/2$ scindarea se face în 3 nivele dublu degenerate:

$$\pm 5/2, \pm 3/2, \pm ½.$$

Toate nivelele sunt populate în condiţii obişnuite.

Frecvenţele de rezonanţă cuadripolară sunt situate în domeniul frecvenţelor radio, deci măsurătorile pot fi efectuate cu aparate asemănătoare cu cele folosite la studiul RMN [8]. Energia de radio-frecvenţă este produsă prin intermediul unui oscilator într-un rezonator care înconjoară proba. Frecvenţa acestor radiaţii poate fi variată în domeniul dorit şi este detectată adecvat. Din această frecvenţă se poate determina constanta de cuplaj eqQ.

Atunci când câmpul creat de învelişul electronic nu are simetrie axială spectrele de rezonanţă nucleară (cuadripolară) devin mai complexe şi constanta de cuplaj (eqQ) poate fi determinată numai dacă se evaluează şi parametrul de asimetrie η.

Pentru o serie de nuclee interesante pentru spectroscopia RNQ se dau unele informaţii utile în tabelul 10.

Tabelul 10. **Abundenţele naturale spinul şi momentul cuadripolar al unor izotopi.**

Izotop	**Abundenţa naturală (%)**	**Spin (I_N)**	**Moment cuadripolar Q x 10^{-24} cm^2**
^{35}Cl	75,4	3/2	$-7{,}89 \cdot 10^{-2}$
^{55}Mn	100	5/2	0,3
^{57}Fe	2,24	8/2	0,15 (valoare pentru starea excitată)
^{59}Co	100	7/2	0,5
^{121}Sb	57,25	5/2	-0,52
^{201}Hg	13,24	3/2	0,42

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.6.1. Condiţii semnificative pentru studiul spectrelor RNQ

În unele cazuri trebuie să se înregistreze spectrele RNQ într-un câmp electric ε şi într-un câmp magnetic slab care produce o deplasare a nivelelor energetice cuadripolare, precum şi o scindare a nivelelor dublu degenerate. Spectroscopia de RNQ furnizează date privind câmpul electric în jurul nucleelor. Din spectrele RNQ se poate deduce valoarea gradientului $q = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}$ unde z este direcţia în care valoarea intensităţii câmpului ε, ca şi valoarea parametrului de asimetrie η este maximă.

În cazul moleculelor putem distinge factorii care influenţează gradientul de câmp q. În cazul elementelor din perioadele a-2-a, a-3-a în atomii liberi considerăm numai electronii din stratul de valenţă, aşezaţi pe orbitalele s şi p. Orbitalele s au o simetrie sferică şi nu influenţează energia cuadripolară. Orbitalele p au o simetrie axială, electronii care ocupă aceste orbitale jucând un rol hotărâtor în determinarea lui q_{mol}. Se consideră un atom liber cu un electron p_z. Notăm cu q_{at} gradientul câmpului creat de acest electron. În legăturile $\sigma_{(p-p)}$ cu atomi de aceeaşi electronegativitate $q_{at} = q_{mol}$.

În legăturile σ create pe baza unor orbitale hibride o contribuţie s micşorează, iar una d măreşte valoarea gradientului. Polaritatea legăturii (procentul de caracter ionic) şi posibilitatea formării unor legături π intervin de asemeni, astfel că:

$$q_{mol} = (1 - s + d - i - \pi) q_{at}$$

Pentru exemplificare observaţi următoarele date:

Specii atomice şi moleculare	Cl^{35}	BrCl	ICl	CH_3Cl	TiCl	KCl	RbCl	CsCl
q_{mol} (Mhz)	-109,74	-103,6	-82,5	-79,8	-55,8	-0,04	0,77	3

Măsurătorile de RQN furnizează date despre valoarea globală a lui q_{mol} care trebuie comparată în serii sistematice pentru a obţine informaţii de structură electronică.

Se utilizează astfel de măsurători pentru a arăta influenţa ionicităţii legăturii, a studiului caracterului legăturii Ligand – M în complecşi, etc. [8].

Bersohn [14] a calculat teoretic parametrul de asimetrie η în cazul derivaţilor cloruraţi ai benzenului conform relaţiei:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\eta = \frac{3}{4}\frac{109,0}{\nu}\rho$$

unde ν – este frecvența RNQ în Mhz

ρ – ordinul de legătură pentru legătura C – Cl care se poate calcula prin metoda LCAOMO pentru molecule ce conțin heteroatomi ($\rho = 2\,\Sigma\, C_i^2$ – unde C_i sunt coeficienții în dezvoltarea funcției de undă a moleculei de orbitale atomice).

4.1.6.2. Probleme propuse ca aplicații la studiul spectrelor de RNQ

1. Să se calculeze frecvența tranziției de rezonanță în cazul atomului de clor.

2. Să se calculeze procentul de caracter ionic în cazul speciilor moleculare BrCl, ICl.

3. Pentru atomul de Mn să se calculeze variația de energie la trecerea între nivelele 5/2 și 3/2.

4. Fiind date frecvențele RNQ 34,62241 Mhz și 34,7754 Mhz în clorbenzen și 1,4-diclorbenzen, precum și valorile ordinului de legătură de 0,0386 și 0,03104, să se obțină valorile parametrului de asimetrie pentru acești clorbenzeni.

4.1.7. Spectroscopia Mossbauer

Nucleele atomice se caracterizează printr-un sistem de nivele energetice. Tranzițiile între aceste nivele corespund spectroscopiei γ. În 1958 Mossbauer a investigat absorbția de rezonanță a radiațiilor γ de către nucleul ^{191}Ir la T = 70°K. Se știe că absorbția de rezonanță se referă la o radiație pe care sistemul poate să o și emită. Lărgimea naturală a liniei de absorbție Δν este de acord cu relația de incertitudine a lui Heysenberg:

$$\Delta\nu = \frac{h}{2\pi\tau}$$

unde h – constanta Planck

τ - timpul de viață în stare excitată

La emisia γ nucleul atomic suferă un recul la impuls: $p = h\,\nu_0/c$

$$E_r = h\Delta\nu_{recul} = \frac{p^2}{2m_N} = \frac{(h\nu_0)^2}{2m_N c^2}$$

unde m_N – masa nucleului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c – viteza luminii

Din această cauză benzile de absorbție și emisie ale radiației γ nu se suprapun, ca în cazul tranzițiilor electronice, ci au aspectul redat în fig. 34.

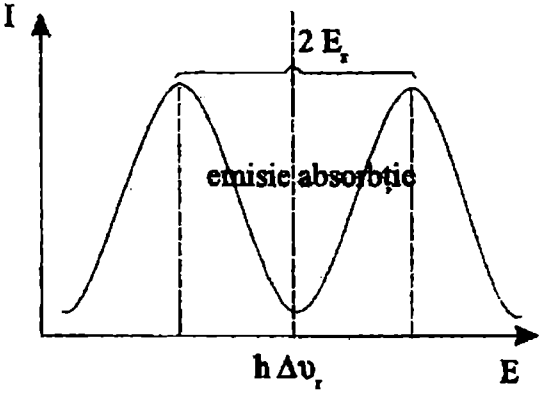


Fig. 34. Benzi de absorbție și emisie în spectroscopia γ.

$h\nu_{em} = h\nu_0 - h\Delta\nu_r$

Deci

$h\nu_{abs} = h\nu_0 = h\Delta\nu_r$

Din calcule rezultă că:

$$\frac{\Delta\nu_{rec}}{\nu_0} \cong 10^{-5},10^{-6}$$

Deci, suprapunerea între spectrul radiației emise și spectrul radiației necesare pentru excitarea absorbției va fi așa mică încât absorbția este dificil de observat. Pentru a face absorbția de rezonanță observabilă trebuie găsite niște modalități de a produce diferența de energie între energia emisă și cea necesară pentru excitarea absorberului. Mossbauer a considerat că efectul Doppler este adecvat. Efectul Doppler constă în schimbarea frecvenței luminii absorbite sau emise în funcție de viteza mișcării de translație moleculară conform relației:

$$\delta\nu_{1/2\,doppler} = 2\nu_0\sqrt{\frac{2kT\ln 2}{m_M C^2}}$$

unde m_M – masa moleculei

k – constanta Boltzmann

T- temperatura absorbită

Prin deplasarea sursei de radiații γ sau a absorberului cu o viteză v efectul Doppler determină o deplasare în energia radiației:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_d = \pm \frac{v \cdot E}{C}$$

Când sursa se mişcă către absorber valoarea lui E_d se consideră cu semnul +, în celălalt caz, este afectată de semnul -.

Pentru v adecvat se acoperă 2E prin valoarea lui E_d şi poziţia, forma şi mărimea semnelor pot fi înregistrate.

Mossbauer a considerat că răcind sursa de radiaţii γ la 77°K va reduce efectul Doppler cauzat de agitaţia termică. A constatat că absorbţia de rezonanţă creşte şi că în astfel de condiţii emisia şi absorbţia de rezonanţă au loc fără recul. Energia emisă este suficientă pentru excitarea absorberului. În astfel de cazuri se observă lărgimea naturală a liniei, fără efect Doppler.

Din considerente legate de probabilitatea tranziţiei:

$$f = e^{\frac{-\pi \langle X \rangle^2}{\lambda}}$$

unde $<X>^2$ – media pătratică a amplitudinii vibraţiei reţelei atomice

λ – lungimea de undă a radiaţiei

Se poate deduce că răcirea favorizează emisia şi absorbţia fără recul, prin reducerea amplitudinii nucleelor Mossbauer în reţea şi deci, permite observarea absorbţiei de rezonanţă la nuclee atomice legate în reţeaua cristalină. Impulsul de recul se comunică nu unui nucleu separate, ci întregului cristal pentru care $m_N \rightarrow \infty$. Aceasta corespunde unor energii mai mici de 150 keV, radiaţia este produsă în tranziţia de la prima stare excitată a nucleului la starea fundamentală. Efectul Mossbauer este prezent când emisia radiaţiei γ nu este acompaniată de o schimbare în starea fononilor de cristal. Devine posibil să se măsoare diferenţa de energie între 2 nuclei corespunzători aceluiaşi atom în diferite stări de legătură (înconjurări chimice) dintre care unul joacă rol de sursă şi celălalt de absorber.

În fig. 35 se redă schema nivelelor de energie pentru ^{57}Fe (^{57}Co este transformat prin captura γ în ^{57}Fe).

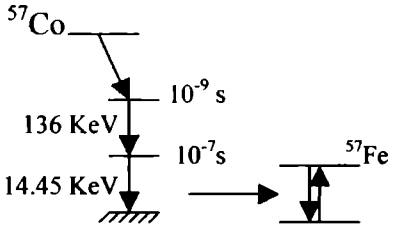


Fig. 35. Benzi de absorbţie şi emisie în spectroscopia γ.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Schema de principiu a instalaţiei pentru obţinerea spectrului Mossbauer este redată în fig. 36.

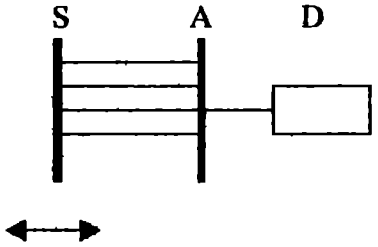


Fig. 36. Schema de principiu a spectrometrului Mossbauer.

Sursa S şi absorberul A trebuie să conţină nuclee Mossbauer fixate într-o formă (cristal sau reţea metalică) care asigură receptarea emisiei libere şi absorbţiei de rezonanţă γ pe detector D.

Spectrul Mossbauer se obţine într-o formă particulară: Pe *ordonată* se înscrie *intensitatea semnaului* (exprimată în număr de scintilaţii γ înregistrat de contor), iar pe *abscisă* corespunde *viteza de deplasare a sursei* sau absorberului (în mm/sec) în două variante:

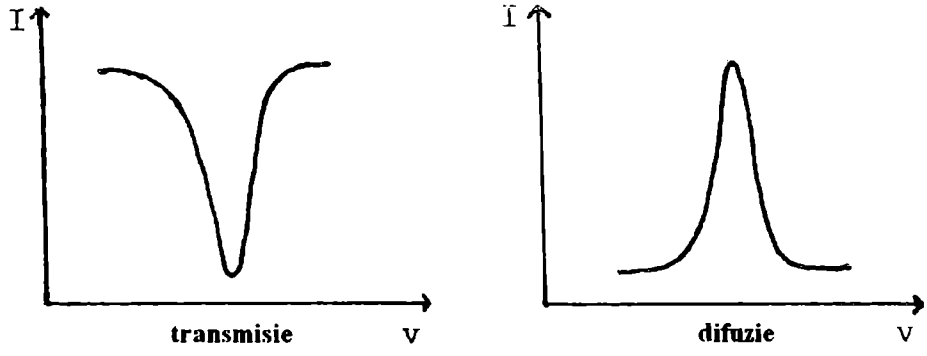


Fig. 37. Spectrul Mossbauer de transmisie şi difuzie.

Deci, în principiu în spectrometrul Mossbauer se modulează energia fotonilor γ emişi de o sursă radioactivă convenabilă, deplasată cu o viteză variabilă (1 mm/sec = 10^{-12} din viteza luminii) în raport eu proba (absorberul) examinată conţinând aceeaşi atomi radioactivi ca şi sursa. Se înregistrează funcţie de această viteză intensitatea radiaţiei γ transmise sau difuzate de probă (absorber).

0 schemă de principiu mai detaliată decât cea anterioară este dată în fig 38.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

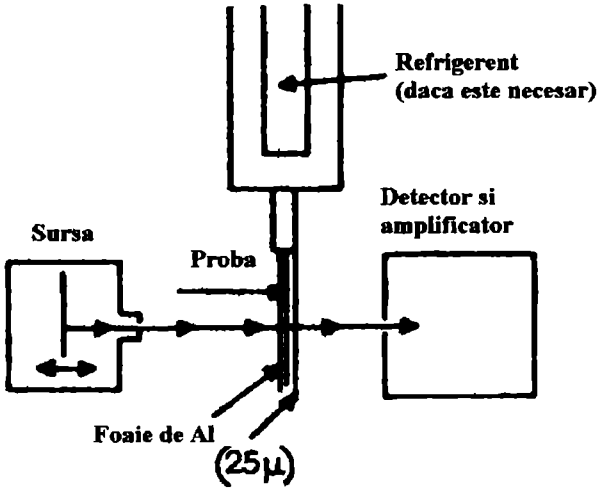


Fig 38. Schema de principiu a unui spectrometru Mossbauer de transmisie.

Alegerea sursei radioactive este funcţie de compusul studiat. Pentru compuşii de fer se utilizează atomii de ^{57}Co, ^{57}Fe încorporaţi într-o matrice de oţel inoxidabil Vacromium G: 55% Fe, 25% Cr, 20% Ni, Pt, Pd. Pentru compuşii de Sn se utilizează totdeauna SnO_2 în care au fost încorporaţi atomii de ^{119}Sn care este utilizat. Pentru o probă dată lărgimea şi poziţia liniilor Mossbauer depind de natura speciei sursei (cum reiese din fig. 39).

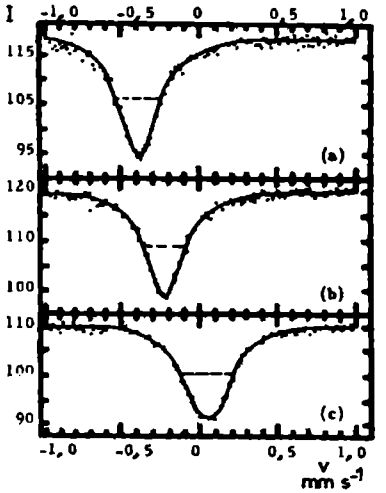


Fig. 39. Spectrul de viteză pentru $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ obţinut cu diferite surse de ^{57}Fe: (a) ^{57}Co în Pt; (b)) ^{57}Co în Pd; (c) Vacromium G.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Proba (absorberul) trebuie să fie suficient de îngustă pentru a evita lărgirea liniilor spectrale.

Dacă este solidă se prelucrează prin compresia pulberii într-o casetă de plexiglas (diametrul = 20 mm, grosimea 0.5 - 1 mm)

Daca este lichidă se utilizează cuve de aluminiu de grosime 30 μ.

4.1.6.1. Mărimi caracteristice în Spectroscopia Mossbauer

Fig. 40-42 prezintă cele 3 tipuri fundamentale de spectre întâlnite. Se remarcă deplasări ale axei de simetrie a spectrului în raport cu viteza „0" (zero) şi descompunerea (scindarea) în linii mai mult sau mai puţin numeroase.

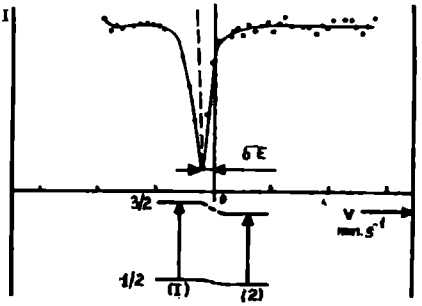


Fig. 40. Spectrul de viteză al $K_3Fe(CN)_6$: (1) sursa; (2) $K_3Fe(CN)_6$; δE – deplasarea chimică sau izomerică

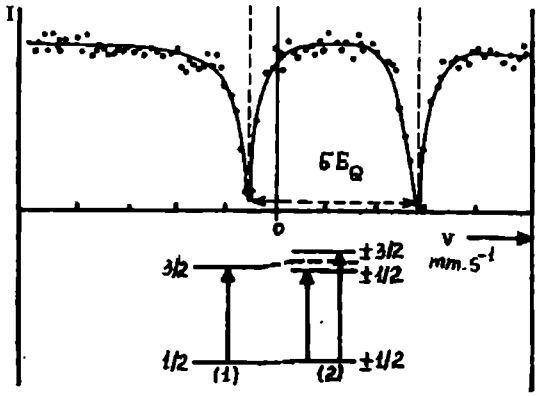


Fig. 41. Spectrul de viteză al $FeSO_4$: (1) sursa; (2) $FeSO_4$. δE_Q – scindarea cuadrupolară

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

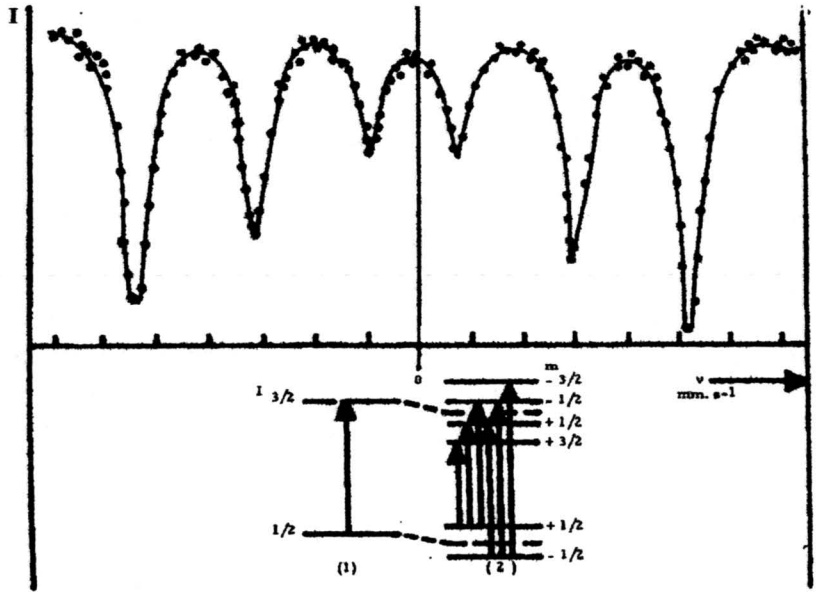


Fig. 42. Spectrul de viteză al fierului Armco : (1) sursa; (2) fierului Armco.

Considerând succesiv fig. 40-42 se pot defini 3 parametrii spectrali:

1) deplasarea chimică sau izomeră $\delta E = E_{d\ proba} - E_{d\ sursa}$
2) scindarea cuadrupolară δE_Q
3) scindarea magnetică sau efectul Zeeman

1. Deplasarea izomeră_δE (deplasarea chimică) este produsă de o variaţie în configuraţia electronică a atomului (determinată de caracterul legăturilor, stărilor de oxidare) şi este calculabilă prin relaţia:

$$\delta E = Kze^2 \left[|\psi(0)|^2_{absorber} - |\psi(0)|^2_{sursa} \right] \times R^2_{exc} - R^2_{grd}$$

k ~ constantă caracteristică instalaţiei

$|\psi_{(0)}|^2$ - densitatea de electroni S la nucleu pentru elementul cu Z dat - *factor chimic* (sensibil direct la variaţia în densitatea de electroni S şi indirect la variaţia in densitatea altor electroni)

R_{exc}, R_{grd} - razele nucleelor în stare excitată, respectiv fundamentală – *factor fizic* dependent de nucleu

Se compară valorile lui δ determinate experimental cu cele calculate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci, deplasarea chimică în spectrul Mossbauer constă din doi factori: primul conține numai parametrii nucleari R_{exc}, R_{grd}, celălalt este de fapt un parametru chimic, o măsură a densității de electroni la nucleu a absorberului în raport cu sursa dată, adică dă informații asupra structurii electronice, care nu pot fi obținute prin alte metode. El măsoară, chiar în compușii cu compoziție complicată, schimbările în densitatea de electroni la nucleu, de aceea este direct sensibil la orice variație în densitatea de electroni S și indirect și la variații în densitatea altor electroni (adică cei p, d, f care au densitate la nucleu zero, dar influențează prin efect de ecranare). De exemplu, procentajul de electroni care participă la legătura Fe poate fi calculat din deplasarea chimică și numărul de electroni d. Se compară valorile lui δ determinate experimental cu cele calculate pe baza noțiunii de *partial isomer shift* a liganzilor.

2. Elementele pentru care a fost observat efectul Mossbauer sunt marcate în tabelul sistemului periodic (v. fig. 43) - în multe cazuri aceste nuclee sunt specii nucleare active în RNQ!

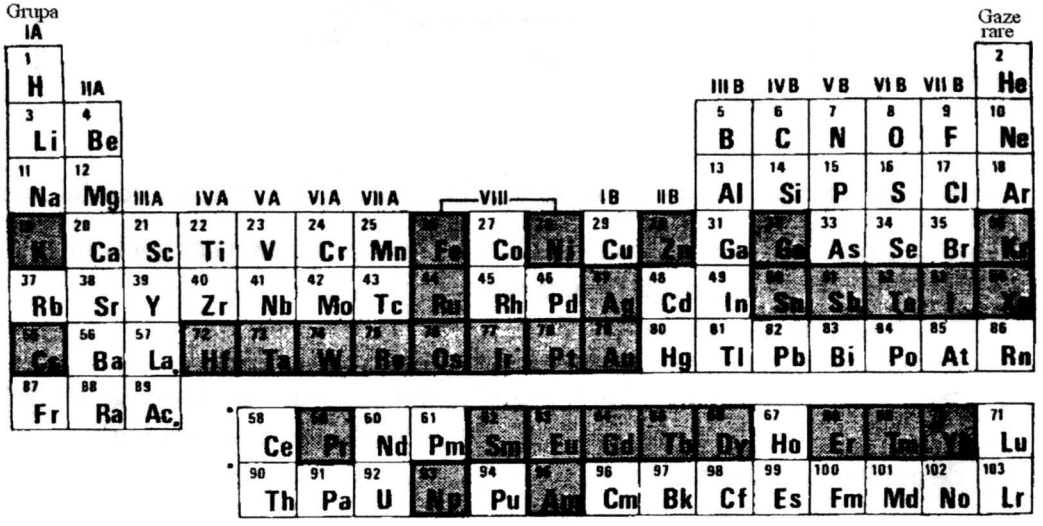

Grupa IA
Gaze rare
IIA
IIIB IVB VB VIB VIIB
VIII
IB IIB
IIIA IVA VA VIA VIIA
H He
Li Be B C N O F Ne
Na Mg Al Si P S Cl Ar
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe
Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn
Fr Ra Ac
Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

Fig. 43. Elemente pentru care a fost observat efectul Mossbauer

Am văzut la Cl_2 că: $\delta E_Q = \Delta E_Q (3/2) - \Delta E_Q (1/2) = e^2 Qq/2$
În general: $\delta E_Q = \text{const } Q\ q$

De remarcat: ca și în cazul deplasării izomere scindarea qudrupolară este produsul unui factor nuclear (Q) și a unuia extranuclear (q).

3.Scindarea magnetică sau efectul Zeeman

Se constată în Fig. 42 o divizare a spectrului în mai multe linii datorită

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

interacției cu un câmp magnetic H, a momentul magnetic μ al nucleului.

Fiecare nivel de energie nucleară de spin I_N degenerează în $(2I_N + 1)$ subnivele a căror energie este dată de relația:

$E=m/I_N\mu H$

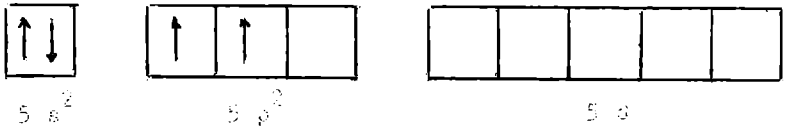
De remarcat – aceste nivele energetice depind de un factor nuclear (μ) și de un factor extranuclear (H). Această (descompunere) scindare a nivelelor de energie nucleară se traduce în spectrul Mossbauer prin multiplicitatea liniilor spectrale (6 în cazul Fe).

În general, deplasarea chimică și scindarea cuadrupolară și magnetică se produc concomitent ceea ce determină asimetria distanței între linii în raport cu centrul spectrului (la v = 0).

4.1.7.2. Aplicații ale spectroscopiei Mossabauer în chimia coordinativă

Spectroscopia Mossbauer (sau de rezonanță γ) a obținut în prezent o răspândire largă, deoarece diferența de energie între nivelele γ nucleare depinde de înconjurarea chimică, deci de structura electronică a moleculelor. Această metodă este caracterizată de o mare sensibilitate și selectivitate și permite obținerea de informații asupra unor detalii fine de structură. Cu ajutorul spectroscopiei Mossbauer se studiază o serie de complecși sau de compuși organometalici în care intră nuclee Mossbauer [5, 15]. Ca exemple sunt 2 tipuri de aplicații ale acestei metode:

4.1.7.2.1. *Determinarea valenței atomilor și grupelor de atomi din combinații complexe.* Sn ca și alte elemente din grupa IVB a tabelului periodic posedă în stratul de valență electronii: 2 e s, 2 p



deci poate avea valența 2 sau 4 (prin hibridizare sp^3).

Prezența stratului 5d (energetic nu prea depărtat de 5p) îi permite formarea legăturilor coordinative - hibridizare sp^3d - (structura bipiramidală trigonală) sau hibridizare sp^3d^2 (structura bipiramidă tetragonală). Ambele situații modifică densitatea electronilor s în jurul nucleului și determină variații în deplasarea chimică în spectrul Mossbauer după cum rezultă din datele următoare : (δ E în mm s^{-1} în raport cu SnO_2)

Starea de oxidare	Sn^{4+}	Sn^{IV}	Sn^0	Sn^{II}	Sn^{2+}
E	0.0	1.3	2.1	3.5	>3.7

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci, δ E pentru Sn se stabileşte în ordinea:

$$Sn^{4+} < Sn^{IV} < Sn^{\circ} < Sn^{II} < S^{2+}$$

4.1.7.2. *Determinare diverselor tipuri de legături şi arhitecturi moleculare.* Pe baza ordinii stabilite se poate evidenţia formarea diverselor tipuri în cursul diverselor procese chimice. Astfel a fost evidenţiată formarea Sn^{II} în cursul iradierii $Mg_2 SnO_4$ (v. fig. 44).

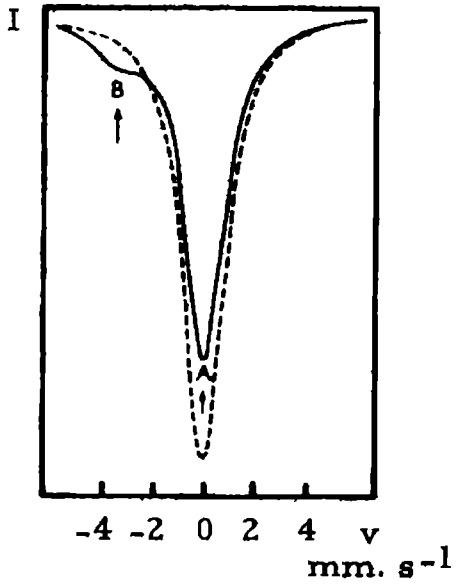


Fig. 44. Efectul iradierii (n,γ) asupra $Mg_2 SnO_4$; peak-ul A corespunde pentru Sn^{IV} ; peakul B corespunde pentru Sn^{II}.

Examinând spectrul corespunzător $Mg_2 SnO_4$ la temperatura camerei, marcat cu linie continuă se constată prezenţa compuşilor stanoşi marcată prin peak-ul B. Încălzirea cu aer la 600°C reoxidează Sn^{II} la Sn^{IV} - şi acest peak dispare (vezi curba punctată).

4.1.7.3. Probleme propuse pentru ilustrarea capitolului Spectroscopia Mossbauer

1. Revenind din stare excitată în stare fundamentală nucleul de ^{119}Sn emite un foton cu energia de 23,8 KeV. Ţinând cont de relaţiile date anterior să se calculeze energia de recul.

R: $E_r = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ eV

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Pentru acelaşi nucleu de ^{119}Sn să se calculeze lungimea de undă a radiaţiei emise.

R: $\lambda = hc/E_\gamma$

3. Nucleul ^{119}Sn are o lărgime a liniei spectrale de $2{,}9 \cdot 10^{-8}$ eV. Să se calculeze timpul de viaţă în prima stare excitată.

R: $\tau = \dfrac{h}{2\pi\Delta v}$

4. Pornind de la premiza că timpul de viaţă în stare excitată este invers proporţional cu probabilitatea tranziţiei radiative (cea neradiativă fiind neglijată) pe baza rezultatului numeric al problemei 3 să se calculeze probabilitatea tranziţiei radiative pentru nucleul de ^{119}Sn.

R: $f = \dfrac{1}{\tau}$

5. Să se obţină media pătratică a amplitudinii vibraţiei reţelei atomice de ^{119}Sn pe baza rezultatelor problemelor 2 şi 4.

R: $|x|^2 = -\dfrac{\ln f.\lambda}{2\pi}$

4.1.8. Spectrometria de masă

Spectrometria de masă (MS) se ocupă cu separarea substanţelor după masă atomică şi moleculară. MS este des folosită în vederea analizei compuşilor organici cu o masă moleculară de până la 200.000 Da; până de curând, ea a fost aplicată strict la compuşi relativ volatili.

De exemplu, pentru biomolecule, masa moleculară poate fi măsurată cu o precizie de până la 0,01%, existând astfel o marjă de eroare de până la 4 Da sau unităţi atomice de masă pentru o substanţă cu M = 40.000 Da. Aceasta este suficientă pentru a permite detectarea modificărilor minore de masă precum substituirea unui aminoacid cu altul.

În ceea ce priveşte moleculele organice, masa moleculară poate fi determinată prin această metodă cu o acurateţe de până la 5 ppm, care este de multe ori suficientă pentru confirmarea formulei moleculare a unei substanţe. Ea reprezintă de altfel una dintre cerinţele ce trebuie îndeplinite în vederea publicării rezultatelor într-o revistă de specialitate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dezvoltarea permanentă şi perfecţionarea instrumentelor şi a tehnicilor au făcut ca spectrometria de masă să fie una din cele mai flexibile, sensibile şi răspândite metode disponibile astăzi.

Spectrometrele de masă sunt folosite în industrie, învăţământ şi cercetare. Principalele domenii de aplicare ale spectrometriei de masă sunt:

Biotehnologia: analiza proteinelor, peptidelor şi oligonucleotidelor

Farmacologie: găsirea de noi remedii medicamentoase, chimia combinatorială, farmacocinetica, asimilarea medicamentelor

Domeniul clinic: analiza hemoglobinei, testarea medicamentelor

Mediul inconjurator: analiza policolorurii de vinil, calitatea apei, contaminarea alimentelor

Geologie: compoziţia petrolului

Următoarele tehnici hibride de spectrometrie de masă sunt folosite astăzi:

GC/SM (gaz cromatografie/spectrometrie de masă)

GS/SM/SM (gaz cromatografie/spectrometrie de masă/spectrometrie de masă)

LC/SM (cromatografie de lichide/spectrometrie de masă)

FAB (spectrometrie de masă prin bombardament cu atomi rapizi)

Electrospray MS (spectrometrie de masă cu ionizarea prin electrospray)

MALDI /TOF SM (spectrometrie de masă cu ionizare/desorbţie laser asistată de matrice/ spectrometru de masa cu timp de zbor)

FTSM (spectrometrie de masă cu transformată Fourier)

Deci, informaţia structurală poate fi obţinută folosindu-se diverse tipuri de spectrometre de masă.

Procesele desfăşurate în orice spectrometru de masă (vezi noţiunile din cursul de Structura Moleculară-anul II) sunt:

1. obţinerea ionilor în fază gazoasă
2. separarea ionilor în spatiu sau timp pe baza raportului masă/sarcină (m/e)
3. măsurarea cantităţii de ioni dupa valoarea raportului masă/sarcină

Puterea de separare a ionilor în spectrometrul de masă este descrisă de valoarea rezoluţiei definită ca

$R=M/\Delta M$,

unde M este masa ionului, iar ΔM reprezintă diferenţa de masă dintre două picuri rezolvabile în spectru.

De exemplu, un spectrometru de masă cu o rezoluţie de 1000 poate separa un ion cu m/e = 100.0 de un ion cu m/e = 100.1.

În general, un spectrometru de masă este alcătuit din următoarele componente: sistemul de introducere a probei; sursa de ioni; analizorul ce selecteaza ionii în funcţie de masă; detectorul de ioni (v. Fig. 45).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

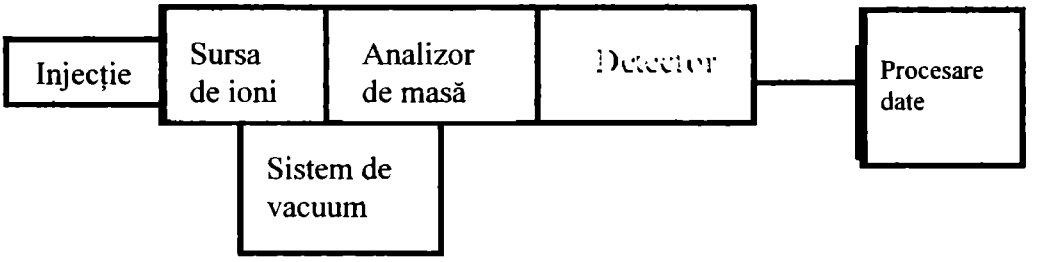


Fig. 45. Schema de principiu a unui spectrometru de masă

În fig. 45 sunt redate principalele părți componente ale spectrometrului de masă. Dispozitivul de injecție transferă proba în incinta vidată a spectrometrului. În regiunea sursei, moleculele sunt ionizate și apoi accelerate spre analizorul de masă, care separă ionii, pe baza raportului masă/sarcină. Ulterior separării ionilor, aceștia sunt detectați și semnalul este transferat într-o bază de date pentru analiză. Toate spectrometrele au un sistem de vacuum pentru a menține o presiune joasă pentru a evita reacțiile secundare. Sistemul de vacuum minimizează reacțiile dintre ioni și molecule, precum și împrăștierea și neutralizarea ionilor.

4.1.8.1. Introducerea probei

Metoda de introducere a probei în sursa de ionizare depinde de metoda de ionizare folosită, precum și de tipul și complexitatea probei.

Proba poate fi introdusă direct în sursa de ionizare sau prin intermediul unui anumit tip de cromatograf. Metoda din urmă implică, de obicei, cuplarea directă a spectrometrului de masă la un HPLC sau GC, proba fiind astfel divizată într-o serie de componente care vor intra consecutiv în spectrometrul de masă pentru analiza individuală.

Injecția directă a vaporilor (Direct Vapor Inlet) - este cea mai simplă cale de introducere a probei. Analitul în fază gazoasă este introdus direct în regiunea sursei spectrometrului printr-o valvă subțire. Metoda este aplicabilă la gaze, lichide și solide cu presiune de vapori mare. Probele cu presiune de vapori mică sunt încălzite.

Cromatografia de gaze - reprezintă probabil cea mai obișnuită tehnică de introducere a probelor într-un spectrometru de masă. Amestecurile complexe sunt separate în acest fel, iar spectrometria de masă este utilizată pentru identificarea și cuantificarea componentelor individuale.

Cel mai obișnuit GC/MS foloseste în prezent o coloană capilară. Amestecul de compuși care urmează să fie analizat este introdus mai întâi în GC, amestecul vaporizându-se într-o cameră încalzită. Amestecul de gaze traversează o coloană GC, unde compușii sunt separați pe măsură ce interacționează cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

această coloană. Compuşii astfel separaţi vor intra imediat în spectrometrul de masă.

Cromatografia de lichide (LC) este utilizată pentru a introduce compuşi instabili termic care nu pot fi separaţi cu uşurinţă prin cromatografia de gaze. Această metodă a cunoscut îmbunătăţiri considerabile şi se foloseşte acum în mod obişnuit. Deoarece este utilizată pentru compuşi sensibili la temperatură, proba este ionizată direct din faza condensată.

Injecţia directă a probei (DIP) este utilizată pentru a introduce lichide şi solide cu presiune mică a vaporilor în spectrometrul de masă. Proba este introdusă într-un tub capilar scurt la capătul unui manşon (manta) încălzit. Proba este apoi introdusă în vid astfel încât să se afle în interiorul sursei. Deşi această metodă este mai greoaie decât Direct Vapor Inlet, ea poate fi aplicată pentru o varietate mai mare de probe.

Ionizarea directă a probei. Din nefericire, anumiţi compuşi fie se descompun când sunt încălziţi, fie nu au o presiune semnificativă de vapori. Aceste probe pot fi introduse în spectrometrul de masă prin ionizare directă din faza condensată. Tehnicile de ionizare directă se utilizează în CG/MS, MS prin bombardament cu atomi rapizi şi MALDI. Dezvoltarea de noi tehnici de ionizare reprezintă un areal de cercetare activă, iar aceste tehnici evoluează rapid.

4.1.8.2. Tehnici de ionizare

Sunt disponibile multe metode de ionizare şi fiecare dintre ele prezintă avantaje şi dezavantaje.

Metoda de ionizare care ar trebui folosită într-un anumit caz depinde de tipul de probă de analizat şi de spectrometrul de masă disponibil.

Metodele de ionizare includ următoarele:

- *Ionizare chimică la presiune atmosferică (APCI)*
- *Ionizare chimică (CI)*
- *Impact electronic (EI)*
- *Ionizarea prin electrospray (ESI)*
- *Bombardament cu atomi rapizi (FAB)*
- *Ionizare/desorbţie laser asistată de matrice (MALDI)*
- *Ionizare prin termospray (TSP)*

4.1.8.2.1. Ionizarea la presiune atmosferica (API). API este utilizată împreună cu tehnicile LC/MS. Ionii se formează la presiune atmosferică.

Există două tipuri de ionizare la presiune atmosferică: ESI şi APCI.

Ionizarea prin electrospray(ESI)

Sursa de EI este alcătuită dintr-un ac foarte subţire şi mai multi separatori. Se pulverizează o soluţie în camera sursei pentru a forma picături mici. Acestea se încarcă electric atunci când ies din capilar, iar pe măsură ce solventul se vaporizează, picăturile dispar lăsând molecule cu sarcina mare (v. Fig. 46).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

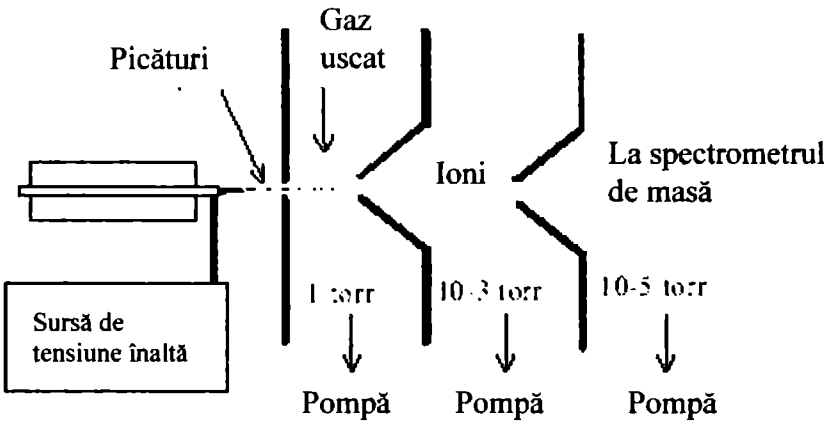


Fig. 46. Soursa de ionizare prin electrospray

Ionizarea prin electrospray este o metodă ideală pentru studiul proteinelor, oligonucleotidelor şi a complecşilor metalici. Proba trebuie să fie solubilă în solvenţi care au puncte de fierbere mici (acetonitril, CH_3CI, apă) şi stabilă la concentraţii foarte mici, de exemplu 10^{-2} mol/l.

Caracteristicile ESI:

- Metoda de ionizare slabă care oferă informaţii despre masă moleculară
- Este potrivită pentru analiza polimerilor şi biopolimerilor
- Sensibilitatea depinde decisiv de analit
- Este potrivită pentru analiza compuşilor polari şi chiar ionici (de exemplu complecşi)
- Fragmentare redusă
- Permite cuplarea LC/MS.

Ionizare chimică la presiune atmosferică (APCI)

Aceasta metodă este înrudită cu ESI, sursele de ioni fiind similare. Pentru procesul de pulverizare electrohidrodinamic este creată o plasmă de către un arc corona la capătul capilarului de metal. În această plasmă pot avea loc reacţii cu transfer de protoni şi într-o măsura mai mică poate avea loc şi fragmentarea (v. fig. 47).

Caracteristicile APCI:

- Oferă informaţii despre masa moleculară
- Sensibilitatea depinde de analit
- Potrivită pentru analiza compuşilor mai puţin polari în comparaţie cu ESI
- Fragmentare crescută în comparaţie cu ESI
- Permite cuplarea MS/LC cu o viteză de până la 1mL/minut.

4.1.8.2.2. Ionizarea chimică (CI). Ionizarea chimică este o tehnică de ionizare similară cu EI, dar sunt explorate cunoaşterea şi rezultatele reacţiilor dintre ioni şi molecule. În CI, sursa de ioni este similară cu cea folosită la EI. O excepţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

notabilă: sursa de ioni în CI este aproape închisă, având orificii mult mai mici față de sursa EI şi presiune mare (cca. 10^{-3} - 1 mbar).

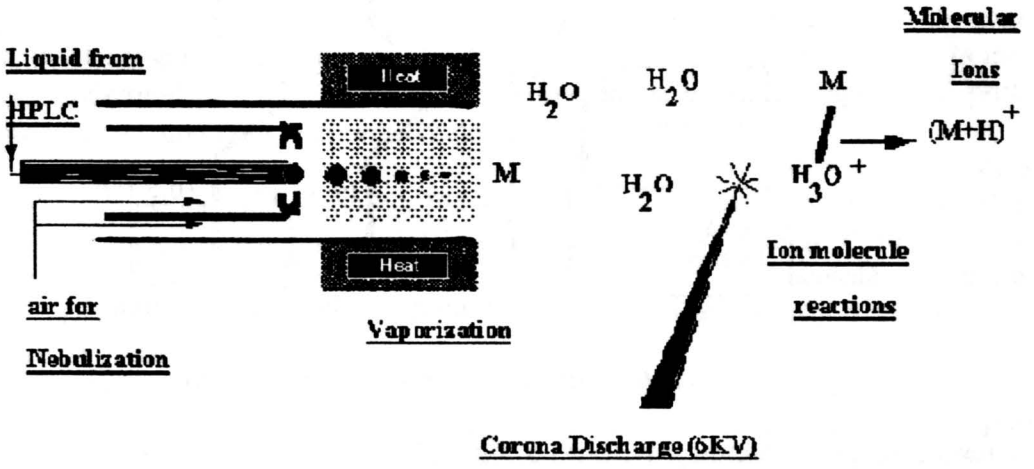


Fig. 47. Schema procesului de ionizare chimică la presiune atmosferică (APCI)

CI utilizează un ion reactiv pentru a reacționa cu moleculele de analit în vederea formării de ioni prin transfer fie de protoni, fie de hidruri:

$MH + C_2H_5^+ \rightarrow MH_2^+ + C_2H_4$

$MH + C_2H_5^+ \rightarrow M^+ + C_2H_6$

Ionii reactivi sunt produşi prin introducerea unui adaus considerabil de metan într-o sursă de ioni cu impact electronic. Coliziunile dintre electroni produc CH_4^+ şi CH_3^+, care vor reacționa în continuare cu metanul pentru a forma CH_5^+ şi $C_2H_5^+$:

$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$

$CH_3 + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + H_2$

Caracteristicile CI:

- Ofera informații despre masa moleculară
- Cuantificarea este aproape imposibilă fără standarde interne
- Nu poate diferenția constituentele monomerice şi cele dimerice legate covalent
- CI poate fi utilizată ca metodă de ionizare în GC/MS.

Gaze reactive frecvent utilizate în CI:

Metan:

- bun pentru majoritatea compuşilor organici
- produce de obicei aducți $[M+H]$, $[M+CH_3]^+$
- aducții nu sunt întotdeauna abundenți
- fragmentare mărită

Izobutan:

- produce de obicei aducți $[M+H]$, $[M+C_4H_9]^+$ şi fragmentare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- aducţii sunt mai abundenţi decât în cazul metanului pentru CI
- nu este la fel de universal precum metanul

Amoniac:

- fragmentare aproape inexistentă
- compuşii polari produc aducţi $[M+NH_4]^+$
- compuşii de bază produc aducţi $[M+H]^+$
- compuşii nepolari şi cei nebazici nu sunt ionizaţi

Ionizare chimică prin ioni negativi(NCI)

Numeroşi compuşi importanţi de interes biologic pot produce ioni negativi în condiţii adecvate. Ionii negativi pot fi produşi printr-o serie de procese. Energia electronului este foarte scazută, iar energia necesară captării de electroni depinde de structura moleculară a analitului.

Avantajele NCI sunt ionizarea eficientă, o sensibilitate crescută şi o fragmentare redusă faţă de ionii pozitivi în metodele EI sau CI. Există, de asemenea, o mai mare selectivitate pentru anumiţi compuşi, importanţi din punct de vedere biologic. Limitele constau în faptul ca nu toţi compuşii volatili produc ioni negativi şi reproductibilitatea măsuratorilor e mică.

4.1.8.2.3. Impactul electronic (EI). Ionizarea prin impact electronic este tehnica clasică de ionizare în spectrometria de masă. În sursa de ioni (10^{-7}-10^{-5} mbar, 200^0C - 250^0C), proba gazoasă este bombardată cu electroni de 70 eV, generaţi de obicei de un filament de tungsten. Deoarece presiunea este scazută, nu au loc alte reacţii între ioni şi molecule; semnalul $[M+H]^+$ datorat transferului de protoni nu este observat. Electronii folosiţi pentru ionizare se produc la trecerea curentului printr-un filament. Curentul controlează numărul de electroni emişi de filament. Un câmp electric accelerează electronii spre regiunea sursei, producând un fascicul de electroni cu energie mare.

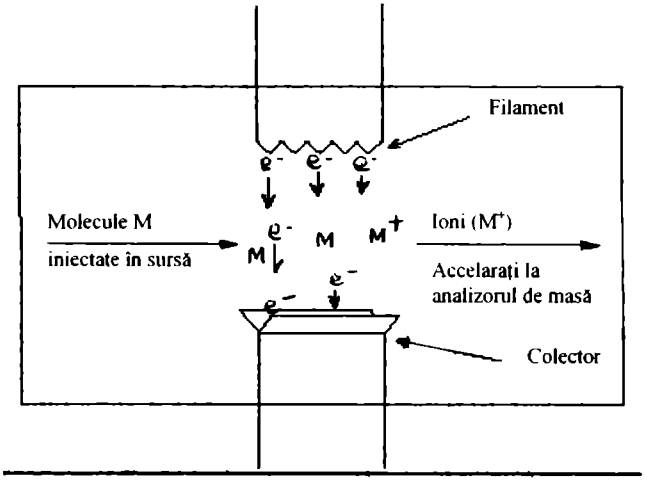


Fig. 48. Sursa de ionizare electronică prin impact electronic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

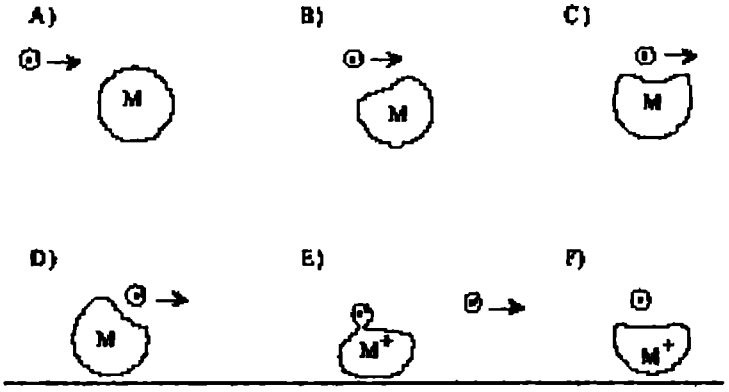


Fig. 49. Procesul de ionizare electronica. A) Electronul ionizator se apropie de norul electronic al unei molecule; B) Norul de electroni este deformat de electronul ionizator; C) Norul de electroni continuă să fie deformat de electronul ionizator; D) Electronul ionizator trece pe lângă moleculă; E) Norul de electroni al moleculei eliberează un electron; F) Ionul molecular şi electronul eliberat.

Aplicarea metodei trebuie restransă la probe stabile termic cu mase moleculare mici (cca. 2000 Da). Pentru că temperatura sursei de ioni şi energia electronului bombardator sunt constante, atunci numarul şi cantitatea fragmentelor sunt constante pentru aproape orice spectrometru de masă. Astfel, numărul şi cantitatea de fragmente ionice, precum şi cantitatea de M+ sunt caracteristice fiecarei substanţe. Prin urmare, majoritatea bibliotecilor de spectre de masă (baze de date) sunt disponibile numai pentru metoda EI.

Caracteristicile EI:

- Poate fi utilizată cu sistemele GC/MS şi tehnicile de injecţie directă
- Produce spectre clasice de compuşi care pot fi biblioteci utile pentru studiu şi interpretare documentară
- Este utilă pentru identificarea compuşilor pozitivi şi/sau elucidarea structurii
- Spectrele EI sunt relativ uşor de obţinut
- Este o tehnică de ionizare sensibilă
- Poate fi folosită la analizarea compuşilor sensibili la aer şi umezeală
- Probele trebuie să fie vaporizate.

4.1.8.2.4. Bombardamentul cu atomi rapizi (FAB) şi ionizarea secundară (SIMS).

Atât spectrometria de masă prin bombardament cu atomi rapizi (FAB), cât şi spectrometria de masă prin ionizare secundară (SIMS) utilizează atomi de energie mare pentru a evapora şi ioniza proba într-o singură etapă.

Mecanismul precis al acestui proces nu este înţeles pe deplin, dar aceste tehnici funcţionează bine în cazul compuşilor cu masă moleculară de până la câteva mii de Da. Deoarece încălzirea nu este necesară, aceste tehnici de evaporare (în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

special FAB) ajută la studierea compuşilor instabili termic care se descompun prin injecţie convenţională.

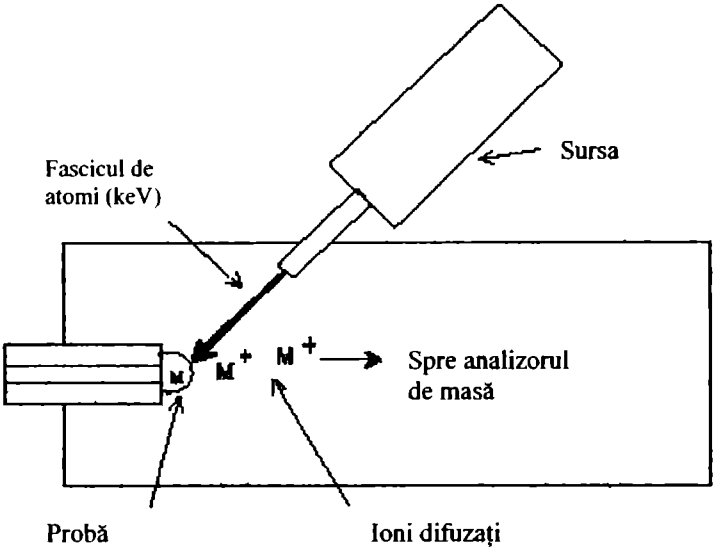


Fig. 50. Schema sursei de bombardare cu atomi rapizi

Cea mai semnificativă diferenţă dintre FAB şi SIMS constă în pregătirea probei. În FAB proba este dizolvată într-o matrice lichidă.

Utilizarea SIMS pentru proteine şi peptide de mărime moderată (3000-13.000 Da) a fost înlocuită cu ionizarea prin electrospray.

4.1.8.2.5. Ionizarea prin laser (LIMS). Un fascicol laser ionizează o parte din componentele probei. Există mai multe tehnici LIMS, exemplu *RIMS* sau *MALDI.*

Ionizarea prin rezonanţă (RIMS). Una sau mai multe fascicole laser sunt acordate în ceea ce priveşte rezonanţa la tranziţiile unui atom sau molecule în faza gazoasă pentru a-i promova dincolo de potenţialul său de ionizare. Probele solide trebuie să fie vaporizate prin încălzire, evaporare sau evaporare laser.

Ionizare/desorbţie laser asistată de matrice (MALDI). MALDI este o metodă LIMS de vaporizare şi ionizare a moleculelor biologice mari, precum proteinele sau fragmentele de ADN. Moleculele biologice sunt dispersate într-o matrice solidă, cum ar fi acidul nicotinic. Un puls laser în UV evaporă matricea, care va purta unele dintre cele mai mari molecule în faza gazoasă într-o formă ionizată astfel încât să poată fi extrase în spectrometrul de masă. În MALDI, atât desorbţia, cât şi ionizarea sunt induse de un fascicol unic de laser.

MALDI permite determinarea masei moleculare a moleculelor de până la 500 kDA, de obicei de la 5 la 100 kDa (polimeri, biomolecule, complecşi, enzime), în funcţie de analizor. Tehnicile MALDI pot fi cuplate cu un analizor de timp de zbor (time of flight) (rezoluţia şi acurateţea acestor spectre obţinute sunt reduse, dar sunt uşor de obţinut şi prin urmare folosite la scară largă) sau cu un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

spectrometru de masă cu transformată Fourier (scump, dificil de manevrat, limita dinamica redusa, dar foarte precis).

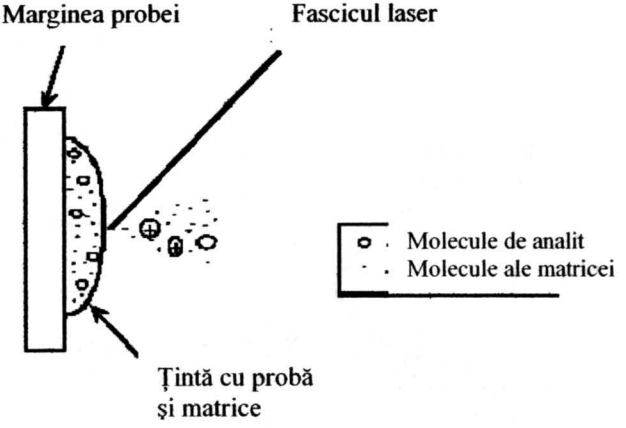


Fig. 51. Schema procesului de ionizare MALDI

Caracteristicile MALDI:

- Oferă informații despre masa moleculară
- Potrivită pentru analiza biopolimerilor sau polimerilor sintetici cu masă moleculară foarte mare
- Sensibilitatea depinde puternic de tipul probei
- Potrivită pentru analiza compușilor polari și chiar ionici (de exemplu, complecși)
- Fragmentare redusă
- Tehnica de ionizare pe bază de fascicul, în contrast cu EI, CI, ESI și APCI.

4.1.8.3. Analizorul de masă

După formarea ionilor în regiunea sursei, aceștia sunt introduși în analizorul de masă de către un câmp electric. Analizorul de masă îi va separa potrivit valorii lor m/z. Selectarea depinde de rezoluție, limitele de masă, viteza de scanare și limitele de detecție. Fiecare analizor are caracteristici de operare foarte diferite și selectarea unui instrument implică procese de selecție importante.
Analizorii sunt descriși ca fiind fie continui, fie pulsatorii. Cei continui includ filtre cuadrupolare și sectoare magnetice. Aceşti analizori se aseamănă cu un filtru sau cu un monocromator, folosit în spectroscopia optică. Ei transmit detectorului un singur raport m/z selectat, iar spectrul de masă este obținut prin scanare, astfel încât ionii să fie detectați după diferite rapoarte m/z.

Sectorul magnetic. Primul spectrometru de masă, construit de J.J. Thompson în 1897, folosea un magnet pentru a măsura valoarea m/z a unui electron. Instrumentele sectorului magnetic au evoluat pornind de la acelaşi concept. Instrumentele actuale au o rezoluție mai mare, precum și limite de masă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai mari faţă de instrumentele de quadrupol, dar necesită pompe de vacuum mai mari şi scanează adesea mai încet. Limita obişnuită de masă este de m/z=5000, dar ea poate fi extinsă până la m/z=30.000.

Într-un spectrometru de masă cu deviaţie magnetică, ionii care ies din sursa de ioni sunt acceleraţi cu viteză mare. Ei trec apoi printr-un sector magnetic, în care câmpul magnetic este aplicat perpendicular pe direcţia mişcării ionului.

Pentru a obţine o rezoluţie superioară este necesară adăugarea unui sector electric care să focalizeze ionii în funcţie de energia lor cinetică. La fel ca sectorul magnetic, cel electric aplică o forţă perpendiculară pe direcţia mişcării ionului, având prin urmare forma unui arc.

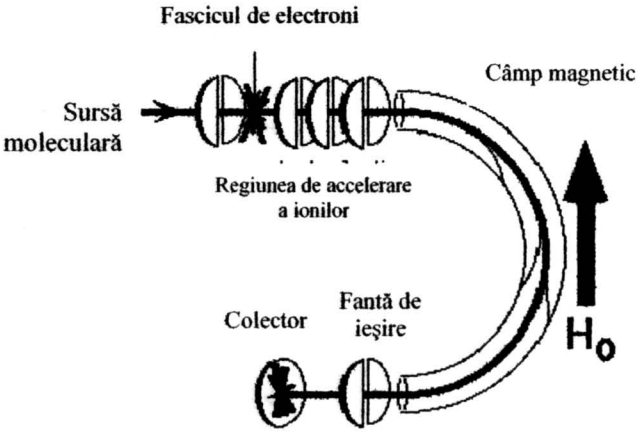


Fig. 52. Schema sectorului magnetic

Energia cinetică a ionilor este dată de relaţia:

$E_c = mv^2/2 = eV$,

unde m-masa ionului, v-viteza lui, e-sarcina ionului, iar V-tensiunea aplicată.

Ionii intră în tubul de zbor între polii unui magnet şi sunt deviaţi de câmpul magnetic H.

Numai ionii cu m/z care au forţa centrifugă şi centripetă egală trec prin tub:

$mv^2/r = Hev$,

unde r - raza de curbură a traiectoriei ionului:

$$r = mv / eH; \qquad \frac{1}{H} = \sqrt{2V\frac{m}{e}}; \qquad \frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V}$$

Ultima ecuaţie arată că valoarea m/e a ionilor care ajung în detector poate varia dacă schimbăm H sau V.

4.1.8.3.1. Spectrometrul de masă cu filtru de quadrupol este cel mai cunoscut analizor de masă. Este compact, scanează rapid, are eficienţă mare de transmisie, iar cerinţele modeste de vacuum sunt ideale pentru instrumente mici şi ieftine. Majoritatea instrumentelor cu quadrupol sunt limitate la o rezoluţie de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unitate m/z şi au ca limită de masă m/z=1000. Multe instrumente comerciale au o limită de masă m/z=500, dar sunt disponibile şi instrumente de cercetare cu limita m/z =4000.

Avantaje:

- Se obţin spectre de masă clasice
- Reproductibilitate bună
- Sisteme relativ mici şi ieftine

Limite:

- Rezoluţie limitată
- Peakuri variabile ca funcţie de masă (discriminare de masă)
- Nu este potrivit pentru metodele de ionizare pe bază de fascicule pulsatorii

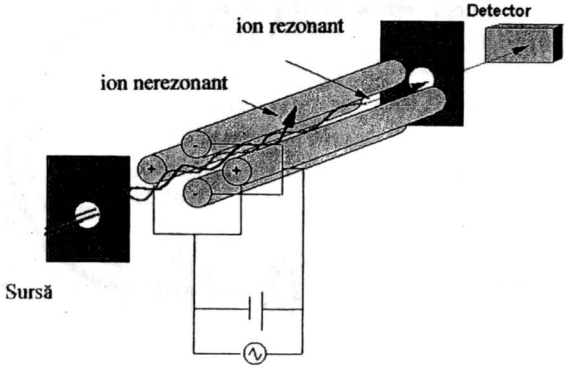


Fig. 53. Schema filtrului de quadrupol

Aplicaţii:

- Majoritatea sistemelor comerciale: GC/MS şi LC/MS
- Sistemele MS/MS cu quadrupol triplu
- Sistemele MS/MS hibride

4.1.8.3.2. Spectrometrul de masă cu timp de zbor (time of flight) măsoară timpul de care au nevoie ionii de diferite mase pentru a se deplasa din sursa de ioni în detector. Aceasta presupune că momentul de pornire (momentul în care ionii părăsesc sursa de ioni) să fie bine definit. Astfel, ionii sunt formaţi fie prin metoda de ionizare pe bază de puls (de obicei ionizare/desorbţie laser asistată de matrice), fie prin schimbarea rapidă a câmpului electric pentru ca ionii din sursa de ioni să poată ieşi repede, folosind această "poartă".

Energia cinetică a unui ion ce părăseşte sursa de ioni este:

$$T = eV = \frac{mv^2}{2}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Viteza ionului - v, lungimea drumului parcurs -L, împărțită la timpul de zbor, t:

$$v = \frac{L}{t}$$

Înlocuind aceasta expresie în relația energiei cinetice, putem obține ecuația valabilă pentru acest tip de spectrometru de masă:

$$\frac{m}{e} = \frac{2vt^2}{L^2}$$

sau putem rearanja ecuația de rezolvat pentru timpul de zbor:

$$t = L\sqrt{\frac{m}{e}\frac{1}{2V}}$$

Avantaje:

- Cel mai rapid analizor de MS
- Potrivit pentru metodele de ionizare pe bază de puls (metoda ideală pentru majoritatea sistemelor MALDI)
- Transmitere foarte bună de ioni
- Cea mai mare limită de masă dintre toți analizorii utilizați în MS

Limite:

- Pretinde metoda de ionizare pe baza de puls
- Selectivitate precursor-ion limitata pentru majoritatea experimentelor MS/MS

Aplicatii:

- Aproape toate sistemele MALDI
- Sisteme GC/MS foarte rapide

4.1.8.3.3. Spectrometrul de masă cu captare de ioni utilizează 3 electrozi pentru a capta ionii într-un volum mic. Avantajele acestei metode includ dimensiunea compactă şi capacitatea de a acumula ioni pentru a mari raportul semnal/zgomot al unei măsurători.

4.1.8.3.4. Spectrometrul de masă cu transformata Fourier (FT-MS) utilizează rezonanța ion-ciclotron pentru a selecta şi detecta ionii.

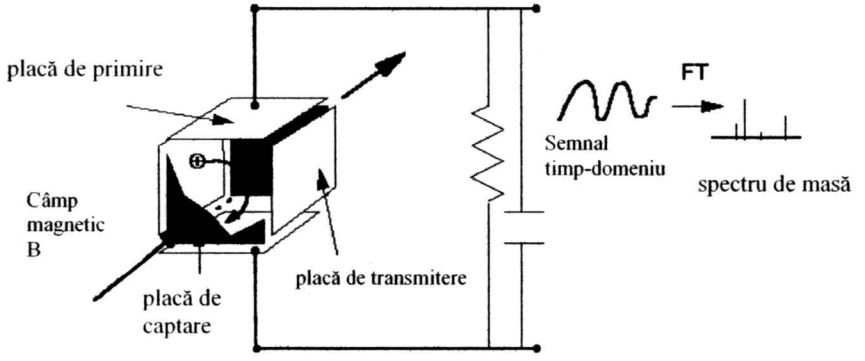


Fig. 54. Schema spectrometrului FT-MS

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

FTMS oferă o rezoluţie foarte bună, acesta constituind avantajul sau principal în comparaţie cu alte tipuri de spectrometre de masă. Spre deosebire de spectrometrul de quadrupol cu captare de ioni, acest spectrometru de masă nu este dotat cu un dispozitiv de scanare.

Avantaje:

- Cea mai înaltă rezoluţie de masă dintre toate spectrometrele de masă
- Capacităţi puternice pentru chimia ionilor grei şi experimente MS/MS
- Poate fi folosită cu metodele de ionizare pe bază de puls, precum MALDI
- Detectare a ionilor nedestructivă; remăsurarea ionilor
- Calibrare stabilă în sistemele FTICR cu magnet superconductor

Limite:

- Domeniu dinamic limitat
- Necesitatea unei presiuni scăzute presupune utilizarea unei surse externe pentru majoritatea aplicaţiilor analitice

Aplicatii:

- Chimia ionilor grei
- Rezoluţie înaltă în MALDI şi ES pentru probe cu masă mare
- Desorbţie laser pentru caracterizarea materialelor şi suprafeţelor

4.1.8.4. Detectorul

Există mai multe tipuri de detectori, majoritatea produc un semnal atunci când se ciocnesc de un ion. Mecanismele de sincronizare care integrează acele semnale cu tensiune de scanare îi permit instrumentului să detecteze care ion cu un anumit raport m/z loveşte detectorul. Analizorul de masă selectează ionii în funcţie de m/z, iar detectorul înregistrează abundenţa fiecărui raport m/z.

Calibrarea scării m/z este necesară pentru a menţine acurateţea instrumentului. În vederea calibrării este introdus un compus bine cunoscut, astfel încât ionul molecular şi ionii fragmentari ai compusului să poată fi raportaţi cu acurateţe. Exemplu de compus utilizat pentru calibrare este perfluorokerosenul (v. Fig. 55). Nume de referinţă: PFK. Utilizare: ionizare electronică şi ionizare chimică.

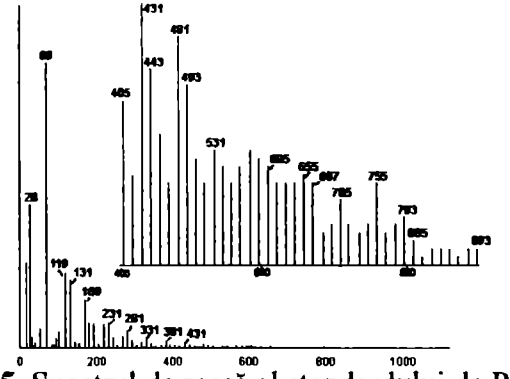


Fig. 55. Spectrul de masă al standardului de PFK

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.8.5. Etape de interpretare a spectrului de masă

1. Se caută peakul ionului molecular.
   - Acest peak va fi cel mai înalt din spectrul de masă, cu excepția peakurilor izotopilor
   - Masa moleculară nominală (MW nominal) va fi un număr par pentru compuşi ce conţin numai C, H, O, S, Si
   - MW nominal va fi un număr impar dacă respectivul compus conţine şi el un număr impar de atomi de N

2. Se încearcă calculul formulei moleculare:
   - Peakurile izotopilor pot fi foarte utile şi sunt explicate cu ajutorul unui exemplu
   - Carbon 12 are un izotop, carbon 13. Abundenţa pentru C(12) =100% şi C(13)=1,1%. Acest lucru înseamnă că pentru fiecare 100 de atomi de C(12) există 1,1 atomi de C(13)
   - Dacă un compus conţine 6 atomi de carbon, atunci fiecare atom are o abundenţă de 1,1% de C(13)
   - Prin urmare, dacă picul ionului molecular este 100%, picul izotopului (mai înalt cu o unitate de masă) va fi 6x1,1%=6,6%
   - Dacă picul ionului molecular nu este 100%, se poate calcula abundenţa relativă a izotopului faţă de picul ionului. De exemplu, dacă picul ionului molecular ar fi de 34%, iar picul izotopului de 2,3%: (2,3/34)x100=6,8%. 6,8% este abundenţa relativă a picului izotopului faţă de picul ionului. În continuare, se împarte abundenţa relativă la abundenţa izotopului: 6,8/1,1=6 carboni
   - Se utilizează acest raţionament pentru găsirea informaţiilor oferite de peakurile izotopice (tabele mai detaliate pot fi găsite în literatura de specialitate)
   - Caută elemente A+2: O, Si, S, CI, Br
   - Caută elemente A+1: C, N
   - Elemente "A": H, F, P, I

3. Se calculează numărul total de cicluri şi legăturile duble:
   - Pentru formula moleculară: CxHyNzOn
     cicluri+legături duble=x-(1/2)y+(1/2)z+1

4. Se estimează structura moleculară potrivit abundenţei izotopice şi a fragmentelor m/z.
   - Mai multe informaţii despre fragmentarea specifică pot fi găsite în exemplele pentru fiecare grupă funcţională (vezi Anexa 3).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.8.6. Tipuri de ioni în spectrometria de masă

În spectrometria de masă se pot distinge mai multe tipuri de ioni:

- ioni monoîncărcaţi XY^+, unde X, Y sunt grupe de atomi
- ioni cu sarcini multiple XY^{+n}
- ioni monoatomici N^+
- ioni poliatomici XY^+
- ioni moleculari XY^+ (XY – moleculă)
- ioni de fragmentare X^+, Y^+ (derivaţi de la molecula XY)
- ioni de rearanjare XRY^+ (formaţi de la XYR sau RXY)
- ioni metastabili – ioni formaţi după sursa de ioni plecând de la ionul molecular sau de la un fragment ionic
- ioni secundari – se formează ca urmare a reacţiilor între diferiţi ioni şi molecule.

Tuturor acestor ioni le pot corespunde peak-uri în MS.

4.1.8.7. Aplicaţii ale spectrometriei de masă

Spectrometria de masă este o tehnică de neînlocuit în determinarea abundenţelor izotopice. Ambele tipuri de izotopi stabili şi radioactivi sunt descriptibili prin această metodă. Se utilizează două tipuri de probe:

- cu concentraţia naturală
- probe îmbogăţite în care concentraţia într-unul sau mai mulţi izotopi este deliberat mărită în raport cu concentraţia naturală.

4.1.8.7.1. Izotopii stabili. Aceştia sunt utilizaţi pentru studiul diferitelor procese, evitând dificultăţile implicate de folosirea celor radioactivi. Se utilizează frecvent studiul diferitelor procese utilizând marcajul izotopic, având un martor, a cărei concentraţie este diferită de cea naturală. Acesta se face în primul rând cu deuteriu, apoi cu ^{13}C, apoi cu ^{18}O, ^{15}N. se creează astfel standarde interne. De exemplu se utilizează morfină deuterată pentru determinarea cantităţi de morfină din sânge sau creier. Există numeroase studii privind mecanismul de acţiune sau calea parcursă de medicament [8,17]. De asemenea se urmăreşte concentraţia de disopiramidă marcată cu ^2H sau a fosfatului de disopiramidă marcat cu ^{13}C sau ^{15}N. De menţionat utilizarea izotopilor calciului, zincului, cuprului, fierului, seleniului pentru obţinerea informaţiilor privind asimilarea sau cotransportului acestor elemente în diverse medii. De exemplu analiza cantitativă a metalelor în urme în organismul uman.

Un aspect deosebit este determinarea raportului $^{13}C/^{12}C$ care este dependent de originea carbonului. Aceste măsurători necesită o mare precizie deoarece ^{13}C nu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reprezintă decât 1% din carbonul total şi variaţiile maxime ale acestui raport sunt de ordinul 3 °‰ .

Metoda comportă utilizarea unui spectrometru cu mai mulţi colectori şi a unor standarde (având rapoarte $^{13}C/^{12}C$ cunoscute). Domeniile special interesate de această analiză sunt: arheologia, geochimia, chimia alimentară şi medicina. Pentru că variaţiile abundenţei de ^{13}C sunt foarte reduse ele sunt considerate sub forma factorului δ:

$$\delta^{13}C_{st} = \left[\frac{\left(^{13}C/^{12}C\right)_{probă}}{\left(^{13}C/^{12}C\right)_{st}} - 1 \right] * 1000$$

Relaţia precedentă defineşte valoarea numerică a lui δ care este egal cu de o mie ori diferenţa relativă raportată la un standard care este ales cu grijă în funcţie de elementul de analizat. Au fost create standarde pentru facilitarea determinării raportului dat. Valoarea standard clasică corespunde valorii raportului $^{13}C/^{12}C$ pentru un carbonat de calciu provenit din fosilele marine (*Belemnitella Americana* din sudul Californiei). Este de observat că standardul posedă o concentraţie ^{13}C mare ceea ce duce la consecinţa că în general δ este negativ.

În laboratoarele interesate de astfel de studii s-au creat şi standarde secundare. Aceeaşi notaţie (prin definirea unui factor δ) se aplică şi când sunt necesare rapoartele: $^{15}N/^{14}N$, $^{18}O/^{16}O$, $^{34}S/^{32}S$.

Proba de analizat este transformată în CO_2, utilizând o metodă specifică. Ea este ulterior analizată în spectrometrul de masă. Relaţia precedentă se aplică raportului: $^{13}C^{16}O^{16}O/\ ^{12}C^{16}O^{16}O$

$^{13}C^{16}O^{16}O = 45$

$^{12}C^{16}O^{16}O = 44$

Dacă standardul este ales astfel ca intensităţile pentru $^{12}C^{16}O^{16}O$ sunt aceleaşi pentru probă şi standard, atunci valoarea lui δ este:

$\delta = [^{13}C_{probă}/\ ^{13}C_{st} - 1] \bullet 1000$

sau în termenii masei corespunzătoare peakurilor devine:

$\delta^{13}C = [[45]_{probă}/\ [45]_{st} - 1] \bullet 1000$

Precizia de măsură pentru $\delta^{13}C$ este mai bună decât ±0.05 °‰, valoare necesară pentru o bună determinarea a raportului. Un exemplu este dat în fig. 56.

4.1.8.7.2. Izotopii radioactivi. Cea mai cunoscută aplicaţie a spectrometriei de masă în acest domeniu se referă la datarea după valorile de ^{14}C care are un timp de înjumătăţire de 5370 de ani. De aceea el poate fi utilizat pentru datarea obiectelor arheologice cu cel puţin 60.000 de ani vechime. Datarea se bazează pe principiul ca

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

un organism menţine pe perioada vieţii raportul $^{12}C/^{14}C$ constant. Când organismul moare nivelul ^{12}C rămâne constant, dar nivelul ^{14}C scade prin reacţia $^{14}_{6}C \rightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e$

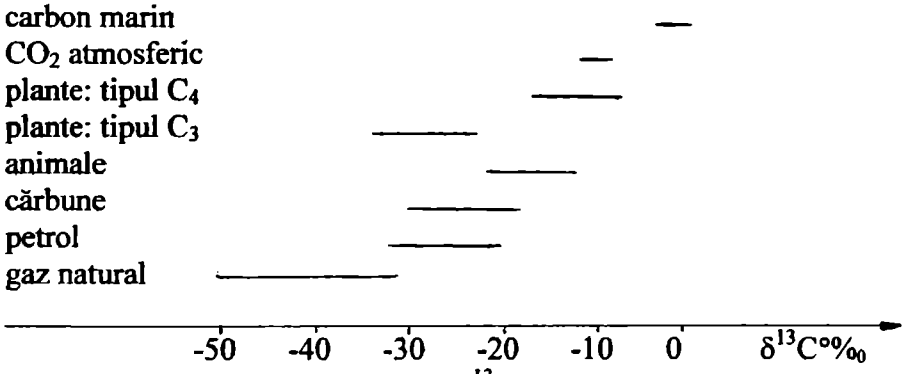


Fig. 56. Valorile lui $\delta^{13}C$ în diferite medii

4.1.8.7.2. Izotopii radioactivi. Cea mai cunoscută aplicaţie a spectrometriei de masă în acest domeniu se referă la datarea după valorile de ^{14}C care are un timp de înjumătăţire de 5370 de ani. De aceea el poate fi utilizat pentru datarea obiectelor arheologice cu cel puţin 60.000 de ani vechime. Datarea se bazează pe principiul ca un organism menţine pe perioada vieţii raportul $^{12}C/^{14}C$ constant. Când organismul moare nivelul ^{12}C rămâne constant, dar nivelul ^{14}C scade prin reacţia $^{14}_{6}C \rightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e$

Astfel raportul $^{12}C/^{14}C$ variabil poate fi utilizat pentru a data un artefact.

De exemplu, pentru cărbunele obţinut dintr-un copac recent ars determinarea ^{14}C dă 13,7 dezintegrări /minut / g C. În cazul unei piese de cărbune, provenind dintr-o peşteră din Franţa, renumită prin picturile rupestre, determinarea de ^{14}C conduce la 1.71 dezintegrări / min / g C. Pe baza acestor informaţii se pot data picturile găsite în peşteri. După o perioadă de înjumătăţire numărul de dezintegrări este 6.85, după două perioade 3.42, iar după trei perioade este 1.71. Aceasta înseamnă că picturile rupestre respective au 3 x 5730 ani = 17 190 ani vechime.

Principiul metodei de datare prin spectrometria de masă distinge probe care au o vârstă mai mică de 40 000 ani sau probe care au vârstă mai mare de 40 000 ani. Pentru probele din prima categorie metodele clasice de datare prin spectrometrie de masă permit stabilirea cu o precizie de ± 80 ani. Limita de 40 000 ani este datorată sensibilităţii acestei metode. Într-adevăr concentraţia in ^{14}C pentru o probă mai în vârstă este inferioară limitei de detecţie a instalaţiilor clasice. Este de semnalat de asemenea că în acest caz este nevoie de cantităţi de probă de câteva grame.

În cazul probelor care au mai mult de 40 000 ani (interesante pentru arheologi şi antropologi) este necesară o tehnică mai elaborată. Ea se bazează pe utilizarea unui

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

accelerator de particule cuplat cu spectrometrul de masă, obiectivul tehnic fiind obținerea unui fascicol foarte pur de ioni proveniți de la ^{14}C. Sensibilitatea metodei este foarte mare. Ea nu necesită decât cantități de probă de ordinul câtorva miligrame.

Prima etapă constă în obținerea unei probe de carbon provenind de la obiectul de datat. De exemplu, în cazul datării unui os nu se ține cont decât de carbonul aminoacidului purificat hidroxiprolina (extras din componentul principal al osului – colagenul). Se procedează apoi la ionizarea în modul negativ a probei inițiale de carbon. Această ionizare este realizată cu ajutorul unui fascicol de Cs^+.

$$^{14}C + Cs^+ \longrightarrow {}^{14}C^-$$

Este interesant de lucrat cu ioni negativi (în „modul negativ„) pentru că în acest caz nu apar ionii $^{14}N^-$ care posedă aceeași masă nominală ca și ionii $^{14}C^-$. Este de remarcat că în modul pozitiv de operare cele două specii se pot forma și coexista la masa 14.

$$m/z = 14 \longrightarrow {}^{14}C^+ + {}^{14}N^+$$

Ionii negativi proveniți din reacția anterioară (cu ionii de cesiu) sunt dirijați sub acțiunea unei diferențe de potențial până la acceleratorul de particule. Aici se realizează extragerea mai multor electroni ceea ce duce la conversia lor în ioni pozitivi după ecuația următoare

$$^{14}C^- \longrightarrow {}^{14}C^{+3}$$

În etapa următoare se procedează la separarea și la filtrajul fascicolului pentru ca să fie numărați numai ionii $^{14}C^{+3}$ având aceeași viteză.

Datarea rocilor se face pe baza conținutului de ^{206}Pb / $^{238}U^*$ care are un timp de înjumătățire de 4.5×10^9 ani. S-a stabilit că cea mai veche rocă de pe pământ este un granit din Groenlanda care corespunde la 3.7×10^9 ani. Din datarea făcută pe probe din meteoriți este estimată vârsta sistemului solar egală cu 4.6×10^9 ani.

4.1.8.7.3. Determinarea potențialului de ionizare și a energiei de legătură. Măsurând intensitatea liniei corespunzătoare moleculei ionizate, M^+ (ionul părinte) în funcție de tensiunea folosită pentru accelerarea electronilor cu care este bombardată substanța studiată se obține curba de eficiență a ionizării I = f (V) (fig. 57).

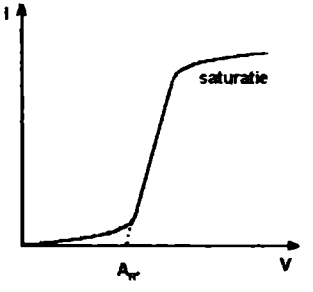


Fig. 57. Curba de eficiență a ionizării

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Înregistrând acest tip de curbă pentru un ion de fragmentare se poate calcula potențialul de apariție A_R^+ din care poate fi calculată energia unei legături.

$A_R^+ = D_{R-X} + E_R + E_C + E_E$

unde D_{R-X} – energia de disociere

E_R – energia de ionizare

E_C – energia cinetică

E_E – energia de excitare a fragmentelor.

4.1.8.7.4.Determinarea tensiunii de vapori şi a căldurii de sublimare. Sublimarea substanţelor greu fuzibile poate fi utilizată pentru determinarea celor două mărimi menţionate. Intensitatea unei linii în spectrul de masă este direct proporţională cu cantitatea substanţei în sursa de ioni (se foloseşte o celulă Knudsen care alimentează sursa de ioni). Viteza de efuzie a vaporilor substanţei va fi proporţională cu intensitatea liniei in spectru. Se pot face determinări de p = f (T); de aici se poate calcula şi căldura de sublimare (după o relaţie de tip Clausius – Klapeyron: $\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta E_S}{RT}$).

4.1.8.7.5. Studiul proceselor care au loc în atmosferă prin spectrometria de masă. În acest caz spectrometria de masă a fost utilizată în două moduri:

- pentru măsurări *in situ*
- pentru simularea proceselor care au loc în atmosferă

Scopul acestor cercetări este de a identifica ionii, de a stabili reactivitatea lor si a elabora o schemă de evoluţie temporală şi spaţială. Structura termică a atmosferei în funcţie de altitudine fost studiată încă din sec. XIX şi a permis stabilirea aşa numitor straturi atmosferice după cum rezultă din fig. 58.

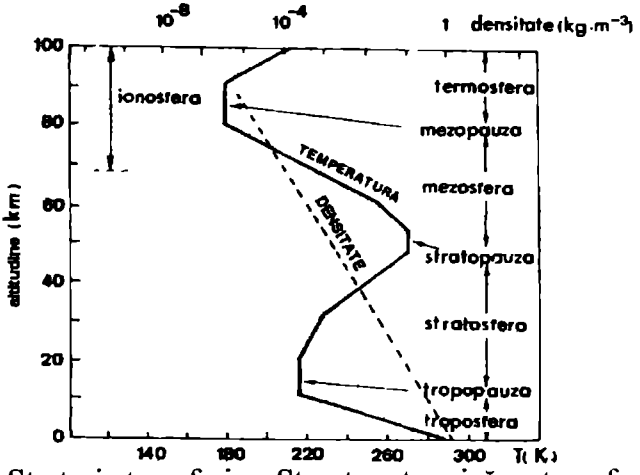


Fig. 58. Straturi atmosferice. Structura termică a atmosferei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din figura 58 rezultă trei straturi principale: troposfera, stratosfera şi ionosfera. Ultimul strat se situează între 85 – 130 km altitudine. Principalii factori ionizanţi, care determină apariţia ionosferei sunt radiaţiile X de joasă energie (vezi fig. 59).

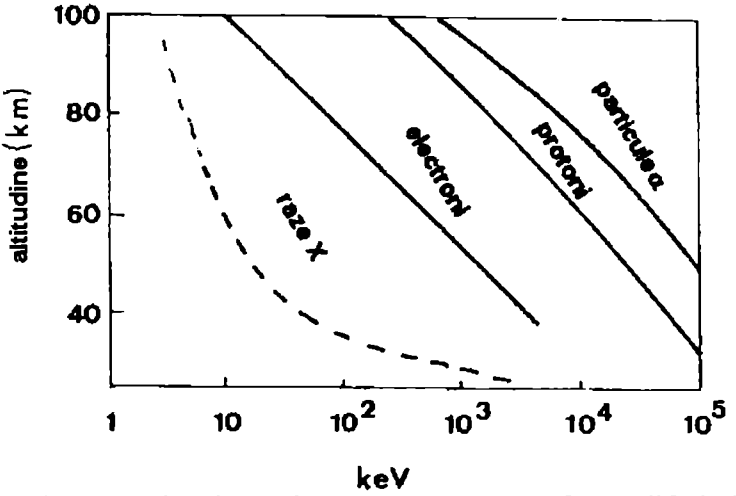


Fig. 59. Adâncimea de penetrare în atmosferă a diferitelor particule în funcţie de energia lor

Procesele primare de ionizare în troposferă sunt datorate radiaţiei solului, radiaţiei cosmice şi difuziei ionilor din stratosferă. Ionii întâlniţi în troposferă, puşi în evidenţă prin măsurătorile *in situ* sunt de tipul: N^+, O^+, O_2^+, N_2^+, Ar^+, H_2O^+, OH^+.

Ionii secundari principali, formaţi prin reacţii ion – moleculă sunt:

O_2^+, O_4^+, N_3^+, N_4^+, ArH^+, H_3O^+, NO^+, NO_2^+, $O_2^+(H_2O)_n$, $NO^+(H_2O)_n$, $NO_2^+(H_2O)_n$.

În figura 60 sunt prezentate procentele de ionizare ale aerului prin radiaţia cosmică în stratosfera inferioară şi în troposferă (5 – 25 km altitudine).

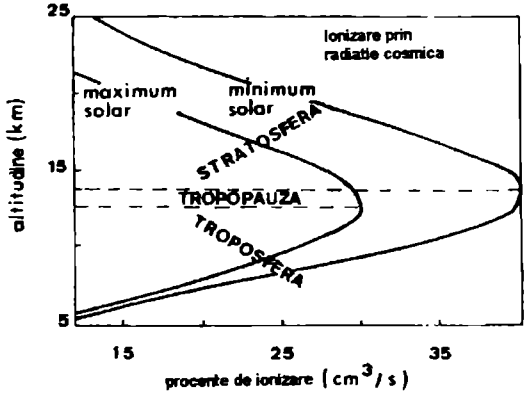


Fig. 60. Procente de ionizare ale aerului prin radiaţia cosmică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezultă că diferența maximelor de ionizare pentru perioada de zi și de noapte duce la apariția *tropopauzei*, adică a unei regiuni cu temperatură constantă pe verticală.
În figura 61 sunt prezentate o serie de reacții care pot avea loc în zona E din ionosferă (între 85- 100 km altitudine).

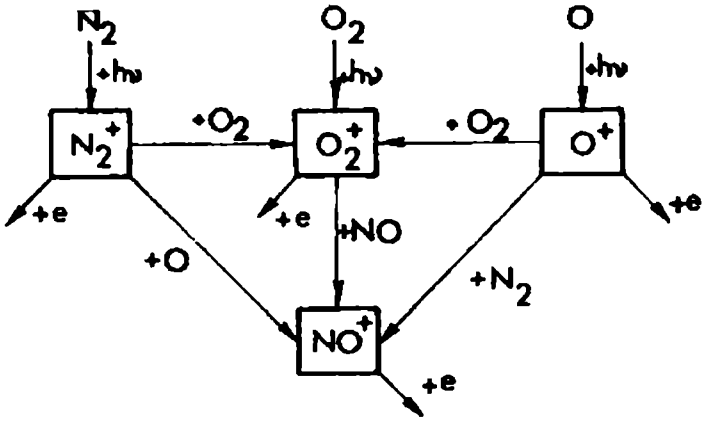


Fig. 61. Reacții care au loc în zona E a ionosferei [17].

Rezultă că există de fapt o rețea de reacții, adică procesele elementare (etapele) sunt interdependente.

4.1.9. Metode hibride de studiu structural

4.1.9.1. Compararea principalelor metode spectrale de studiu structural

Înainte de a examina metodele hibride de studiu structural este utilă o comparare a principalelor metode spectroscopice. În tabelul următor se compară principalele metode spectroscopice din punct de vedere al cerințelor pe care trebuie sa le îndeplinească. Cerințele respective se referă la posibilitatea de identificare a grupelor funcționale, măsurarea complexității moleculare, sensibilitate (mărimea probei necesare), informații cantitative, interpretabilitatea tuturor datelor, teoria necesară pentru interpretarea spectrelor, ușurința de operare a instrumentului, costul instrumentului –costul de rulare. Un scor bun corespunzător unei metode întrunește trei asteriscuri.

Rezultă din examinarea tabelului că cele mai drastice cerințe sunt îndeplinite în ordine de spectroscopia în IR, spectrometria de UV-Vizibil, spectrometria de masă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în timp ce metodele ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN întrunesc scorul maxim doar la cerinţa privind interpretabilitatea tuturor datelor [22].

Tabel 11. **Compararea principalelor metode spectrale.**

Metoda / Cerinţe	^{13}C-RMN	^{1}H-RMN	IR	SM	UV/Viz
Identificarea grupelor funcţionale	**	**	***	**	*
Măsurarea complexităţii moleculare	**	**	*	***	*
Sensibilitate (mărimea probei necesare)	*	*	***	***	***
Informaţii cantitative	*	**	**	*	***
Interpretabilitatea tuturor datelor	***	***	**	*	*
Teoria necesară pentru interpretarea spectrelor	*	*	***	**	**
Uşurinţa de operare a instrumentului	**	**	***	*	***
Costul instrumentului + costul de rulare	**	**	***	*	***

4.1.9.2. Definiţia şi clasificarea metodelor hibride de studiu structural

Dacă aceeaşi probă este examinată/prelucrată prin 2 metode de investigare (cuplate concomitent sau secvenţial) se spune că folosim ***metode hibride***. Aceste metode sunt foarte moderne. Se pot cupla diferite metode spectrale cu metode fotochimice, radiochimice, electrochimice, termice şi cu separări cromatografice. S-a încercat o sistematizare a acestor metode în cele ce urmează (v. tab.12) în care se menţionează în dreptul fiecărei perechi de metode cuplate: ordinea explorării probei şi tipul de probleme rezolvabile cu ajutorul acesteia. Se observă că cele mai multe metode hibride folosesc spectroscopia IR ca primă metodă cuplată; apoi sunt foarte frecvente cuplajele între spectroscopia UV şi diverse alte metode. În cele ce urmează se vor ilustra câteva metode hibride frecvent utilizate (v. fig. 62-65) în laboratoarele de cercetare. Evident consideraţiile legate de ultima rubrică din tabelul 11 sunt şi în acest caz prohibitive pentru laboratoarele mediu dotate şi fondurile necesare pentru accesul la astfel de metode se obţin prin participarea în granturi tip consorţiu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 12. **Clasificarea metodelor hibride (cuplate) de studiu structural.**

Nr. crt.	Metode cuplate I II	Ordinea explorării probei	Tip de probleme abordabile
1	Sp. **FTIR - FOTOLIZA LASER** (din matrice criogenică)	II→I	-Stabilirea naturii produselor de descompunere (desc. heterociclică) Studii cinetice (v. &4.1.4)
2	Sp. **Raman-FOTOLIZA LASER**	II→I	-Stabilirea naturii produselor de descompunere (desc. homolitice) -Studii cinetice
3	a) Sp. **IR – IRADIERE γ**	II→I	-Stabilirea naturii produselor formate în urma iradierii γ, a pragului de reversibilitate a proceselor respective
	b) Sp. **IR – RAD. IR POLARIZATĂ** (celula specială)	I→II	-Studiul pulberilor cristaline
4	Sp. **UV – FOTOLIZA LASER** (abs., emisie)	II→I	-Studii asupra starilor excitate
5	Sp. **IR (FTIR) – TERMOLIZA** (celula specială)	I←→II	-Studii asupra asocierii, dezasocierii, studiul cinetic al descompunerilor termice
6	**SM - DIR (CL IR)**	I←→II	-Studiul unor sisteme CL
7	**SM – DUV (CL UV)**	I←→II	-Studiul unor sisteme CL
8	Sp. **UV - DOR**	I←→II	
9	**HPLC – IR (FTIR)**	I→II	-Identificarea componenților unor amestecuri complexe (principii farmaceutice din extracte vegetale)
10	**HPLC - SM**	I→II	-//-
11	**HPLC -RMN**	I→II	-//- -Eficace pentru enantiomeri
12	**CG**- SPECTROFLUORIMETRIE (ardere probă→CG→ ozonizare→NO^+)	I→II	Determinarea azotului total pe baza chemiluminescentei NO^+
13	Voltametrie ciclică – **SP** UV (celulă specială)	I→II	-Determinarea produsilor reacțiilor redox, potențial de ionizare, afinitate pentru electroni
14	Voltametrie ciclică – **SP** RES (celulă specială)	I→II	-Mecanismul proceselor redox, structura electronică a anion radicalilor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

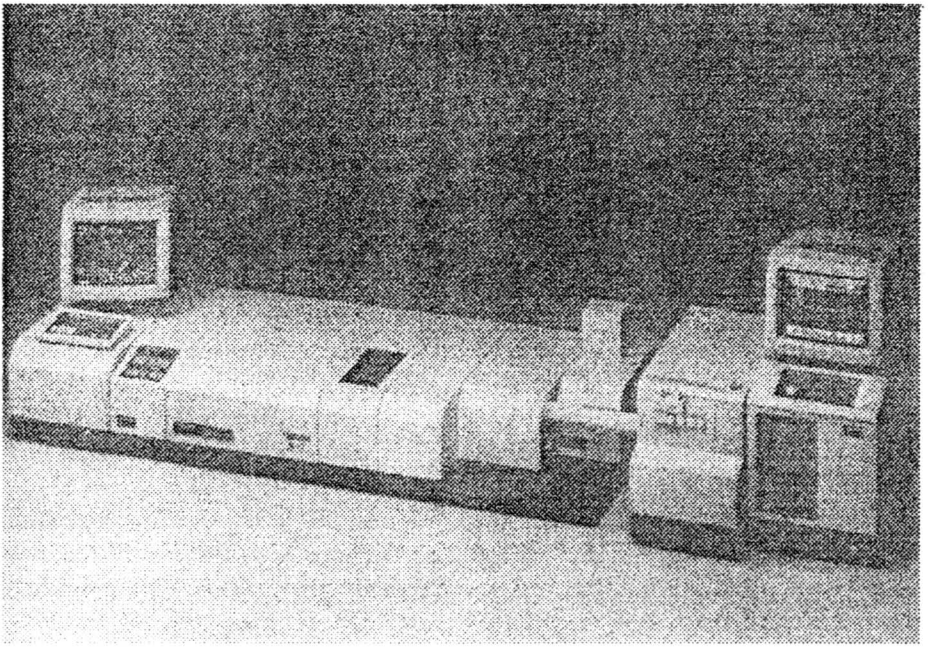


Fig. 62. Gaz cromatograf interfaţat cu spectrometru FTIR (GC-FTIR)

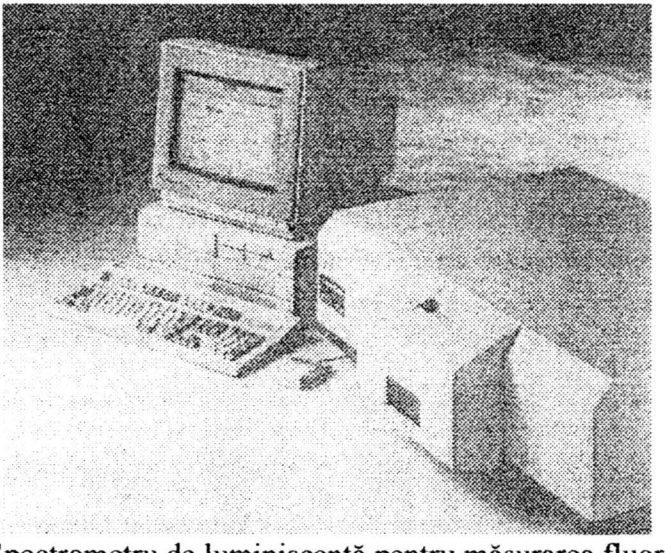


Fig. 63. Spectrometru de luminiscenţă pentru măsurarea fluorescenţei, fosforescenţei şi bioluminiscenţei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

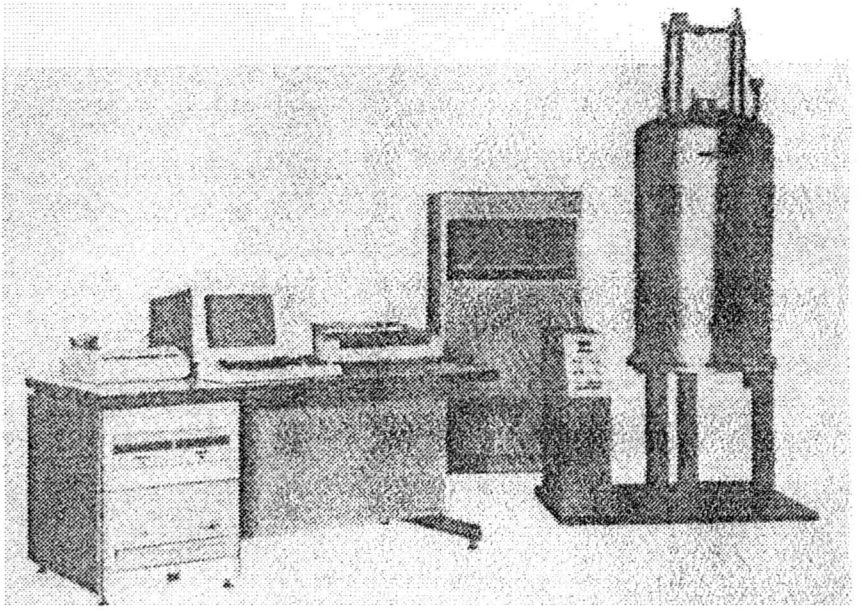


Fig. 64. Spectrometru RMN de 500 MHz. Magnetul supraconductor de 11.7 T este în dreapta figurii.

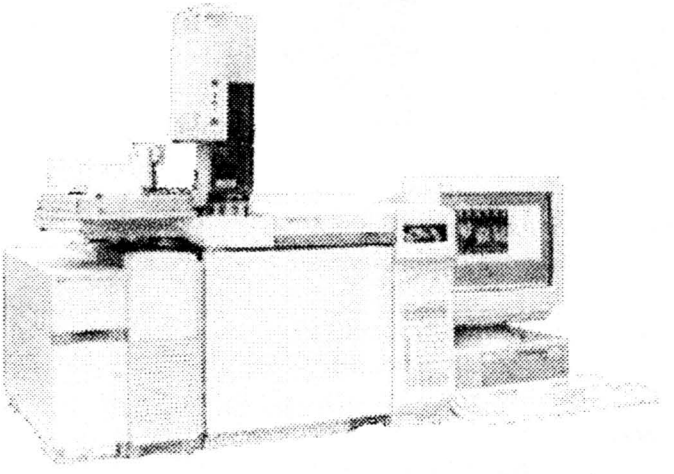


Fig. 65. Spectrometru de masă cuplat cu gaz cromatograf.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.2. Lucrări practice

4.2.1. Caracteristicile spectrofotometrelor IR – dispersive. Calibrarea spectrometrelor IR – 71 / IR – 75

Considerații generale

Schema fundamentală pentru obținerea spectrului de absorbție este dată în figura 66:

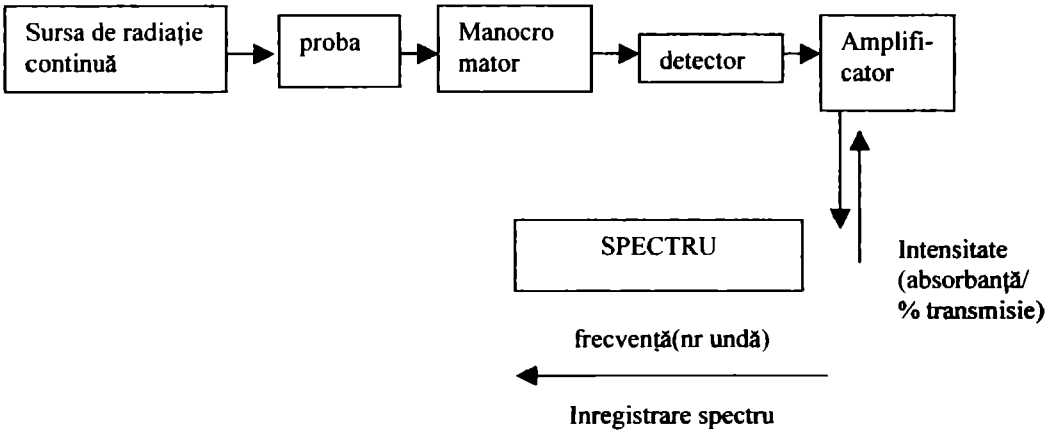


Fig. 66. Schema de principiu a unui spectrometru IR dispersiv

Sursele de IR utilizate sunt Globar (o bară de Si_4C) și filamentul Nernst (o bară de oxizi de Zr, Y, Er).

Optica spectrofotometrului IR conține lentile pe bază de materiale transparente pentru radiația infraroșie. Elementul dispersiv din monocromator este fie o prismă din NaCl, KBr, CsI sau o rețea care asigură o mai mare rezoluție. Fantele de intrare și de ieșire ale monocromatorului sunt programate pentru a compensa variația de energie a sursei în funcție de numărul de undă [8, 9].

Aparatele moderne sunt aparate cu dublu fascicul, unul pentru probă, altul pentru referință, cu servosisteme de echilibrare a celor două fascicole care duc la un raport de înregistrare astfel că precizia este bună la transmisii cuprinse între 10% și 90%. Raportul de înregistrare măsoară energia relativă a celor două

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fascicule în raport cu semnalele electronice care sunt foarte mari în raport cu "zgomotul" de fond.

Detectorul (termocuplu cu diferite caracteristici sau celula Golay) este activat alternativ de fascicolul de probă sau cel de referinţă cu frecvenţa divizorului de fascicol (beam switch). Semnalul este amplificat, discriminat, ameliorat şi spectrul este înregistrat pe spectrograme precalibrate sub forma unor foi sau role de hârtie.

Spectrometrele IR se montează în laboratoare ferite de praf, acizi, substanţe volatile. Ele au de obicei o instalaţie de climatizare şi patroane cu silicagel (substanţe care absorb umiditatea).

Calibrarea spectrofotometrului IR este o operaţie foarte importantă. Deoarece spectroscopia de IR este, în special, utilizată pentru determinări de structură pe baza frecvenţelor caracteristice este important ca aceste frecvenţe să fie precis determinate de tipul de instrument existent în laborator. Pentru calibrare se folosesc substanţe purificate şi uscate care au un număr relativ mare de benzi în regiunea de studiu sau în intervalul de lucru ales. Un standard de ordinul I este CO_2 sau NH_3, dar pentru că manipularea acestor gaze şi asigurarea condiţiilor standard este dificilă se foloseşte filmul de polistiren, standard de ordinul II (la grosimea de 0,02 mm, el este livrat cu aparatul) iar spectrul lui este înregistrat pentru anumite valori ale parametrilor spectrofotometrului pentru a obţine o rezoluţie maximă.

Standardele pentru calibrare sunt discutate într-o publicaţie a IUPAC – ului: Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometres, Buttrworth, 1961

Sarcină de lucru: Calibrarea spectrofotometrelor IR – 71/IR-75

Mod de lucru

1. Consultând prospectul aparatelor IR – 71/IR – 75 date de asistent căutaţi informaţiile privind rezoluţia, asocierea parametrilor de lucru, caracteristicile generale ale aparatului (domeniu, sursa de radiaţie, tip de detector, program de fantă şi amplificare) şi alcătuiţi o scurtă prezentare scrisă pe care o discutaţi cu conducătorul lucrării. Se concretizează în acest fel consideraţiile generale prezentate.

2. Alegeţi şi fixaţi hârtia potrivită, pentru a lua curba de calibrare cu polistiren conform fig. 13 din prospect. Conectaţi aparatul (Atenţie! În priză se află permanent ştecherul pentru instalaţia de climatizare!).

3. Familiarizaţi-vă cu comenzile aparatului. Verificaţi dacă la cutia de viteze sunt cuplate rotiţele corespunzătoare regimului 1/2.

4. Selectaţi pe panoul frontal setul de parametrii necesari şi apoi luaţi spectrul respectiv. Comparaţi spectrograma obţinută cu fig. 13 din prospect.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Filmul de polistiren se păstrează ferit de praf. Calibrarea poate fi repetată pe foaia de probă cu cerneală diferită pentru a da o mai mare siguranță atribuției de frecvențe.

Atenție!

Se va reface operația de calibrare după evenimentele deosebite petrecute în laborator (mutări de aparatură, cutremur) sau manipulări greșite ale aparatului. Silicagelul se schimbă săptămânal în perioada rece, altfel calitatea opticii scade.

5. Se închide aparatul înșurubând tuburile cu silicagel la locul lor.

4.2.2. Prepararea probelor în spectrometria de IR

Considerații generale

Practic un material poate fi analizat în infraroșu în orice stare fizică. Pentru gaze și soluții sunt necesare cuvete speciale cu ferestre din KBr sau NaCl în cazul soluțiilor apoase din materiale speciale cum ar fi: CaF_2, KRS (v. materiale transparente în IR). În continuare este prezentat cazul probelor solide.

Substanța analizată este de cele mai multe ori sub formă de pulbere. Factorii esențiali de care depinde calitatea spectrului unei pulberi sunt mărimea parcursului optic și omogenitatea probei. Dacă pulberea fin mojarată a substanței analizate trebuie să fie incorporată într-un mediu cu indice de refracție apropiat.

Cele mai răspândite tehnici de încorporare a pulberilor sunt:

→ suspensia în nujol (denumirea obișnuita a uleiului de parafina farmaceutic)

→ pastilarea în bromura de potasiu.

Alte tehnici: obținerea unor filme solide din soluții sau din topitura prin presarea materialului sau trecerea prin valț, secționare la microton.

Pastilarea în bromura de potasiu

Acest procedeu se bazează pe plasticitatea KBr la presiuni nu prea înalte și pe faptul că această substanță nu absoarbe între 400 și 5000 cm^{-1}, regiunea cea mai des folosită pentru analize.

Tehnica încorporării probei într-o pastilă de KBr este următoarea: substanța de analizat fin pulverizată, se aduce în celula unui vibrator împreună cu KBr (proporția este de 1 mg substanță la 300 mg KBr pentru pastile de mărime medie) pulverizată și uscată în prealabil. După câteva minute de amestecare, pulberea se introduce într-o matriță de oțel inoxidabil (v. fig. 67) și se presează cu o forță de 10-12 tf/cm^2 timp de 20 s. Înainte și în timpul aplicării presiunii se evacuează aerul din matriță pentru a evita apariția fisurilor datorită "exploziilor " aerului comprimat între particule (perioada de vidare este 20 min), după care presiunea încetează (v. mod de lucru). Pastila obținută trebuie să fie transparentă sau puțin translucidă în cazul spectrometrelor IR convenționale (dispersive).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Proba este aşezată într-un suport special; compensaţia se face cu o pastilă KBr pură pusă în fasciculul de referinţă. În funcţie de dimensiunile matriţei se pot obţine pastile cu diametru de 12-25 mm care necesită 1-2 mg substanţă de analizat.

În locul KBr se poate folosi clorura sau iodura de potasiu, clorura de sodiu sau halogenuri de amoniu, toate de puritate spectrală si anhidrizate în etuvă în prealabil.

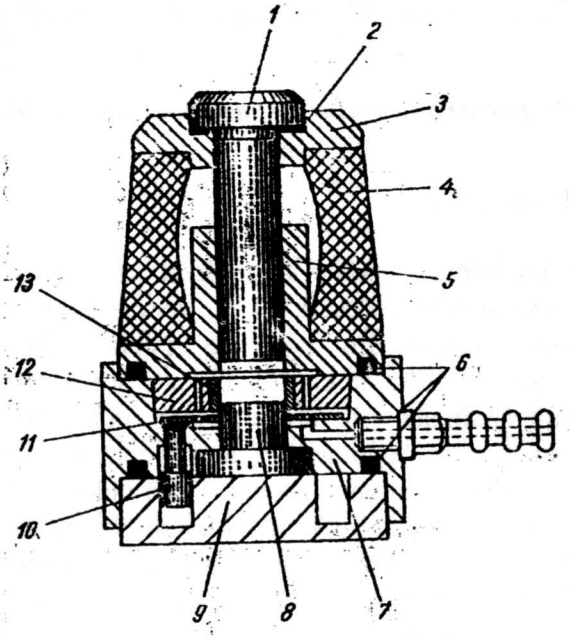


Fig. 67. Matriţa pentru pastilarea probelor: 1 – poanson superior, 2 - garnitura de etanşare, 3 – placa superioară, 4 – tampon de cauciuc, 5 - ghidaj, 6 - garnituri de cauciuc, 7 - corpul matriţei, 8-poanson inferior, 9- placa inferioară, 10 - ştif pentru deblocare, 11 - placa pentru deblocare, 12 - inel de rezistenţă, 13 - inelul pastilei

În spectrele obţinute prin tehnica pastilarii în KBr pot fi observate 3 aspecte caracteristice asociate cu mărimea particulei şi cu starea cristalină:

- scăderea progresivă a transmisiei spre frecvenţe mai mari
- efectul Christiansen: în vecinătatea imediată a unei benzi de absorbţie, spre frecvenţe mai înalte, transmisia atinge valori mai mari decât cele aşteptate în mod normal.
- dispariţia, apariţia sau modificarea unor benzi.

Avantajele pastilării

- Spectrul obţinut nu conţine decât benzi datorate substanţei.
- Se poate obţine o rezoluţie mai bună decât în alte medii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Se poate efectua analiza cantitativă fie observând o serie de probe cu conținut crescător de substanță și aceeași cantitate de bromură de potasiu și construind curba de etalonare pentru benzile de interes sau adăugând o substanță standard intern (KSCN) în aceeași cantitate alături de proba de analizat. Se raportează intensitatea benzilor de interes ale substanței analizate la intensitatea benzii corespunzătoare grupării sulfocian.
- Pierderile de energie prin difuziunea luminii în pastila de KBr sunt mai mici decât în alte tehnici de preparare a probelor solide.
- Dacă substanța nu se alterează în timp pastilele se pot păstra în exicatoare vreme îndelungată.
- Datorită stabilității mecanice a pastilelor se pot înregistra spectrele la temperaturi înalte sau joase sau se poate urmări chiar descompunerea termică a substanței încorporate fixând suportul pastilei în cuva pentru temperaturi înalte.

Dezavantajele pastilarii

- Datorită higroscopicității, pastila conține întotdeauna o cantitate mai mică sau mai mare de apă care absoarbe la circa 1640 și 3340 cm^{-1} și care poate activa unele interacțiuni între matrice și substanța încorporată.
- Când proba este o substanță ionizabilă poate avea loc schimb de ioni.
- Spectrul obținut nu coincide cu spectrele obținute prin alte tehnici.
- Pulverizarea și presarea pot conduce la modificări fizice sau chimice ale substanței de analizat.
- La pulverizarea în mojar KBr poate fi impurificată, prin abraziune cu materialul mojarului din această cauză este indicată folosirea mojarelor de agat (material care are o duritate înaltă).

Mod de lucru

1. Se cântărește pe sticla de ceas (tara ≈ 6,7293g) 1mg probă și 300 mg KBr.
2. Se transferă conținutul sticlei de ceas în mojar și se mojarează 5 min sub becul de infraroșu pentru a evita absorbția umiditatii.
3. Se așează elementele matriței bine curățate cu un material moale, conform indicațiilor din fig. 67.
4. Se transferă integral conținutul mojarului în incinta matriței.
5. Se pune capacul matriței și se introduce la presă după înlăturarea capacului (atenție la manevrarea matriței) se face joncțiunea la pompa de vid și se centrează matrița.
6. Poziția manetei presei spre dreapta cu vidaj 10 min după manevrarea șalterului pompei.
7. Se aplică presiunea până la diviziunea 10 (la pastile mari 20).
8. Se menține acul manometrului 20 s pe diviziunea 10.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9. Se mută maneta presei spre stânga.
10. Se opreşte pompa.
11. Se scoate furtunul pompei de la matriţă şi se transferă matriţa pe masa de lucru unde urmează demontarea matriţei şi obţinerea pastilei. Aceasta se împachetează în hârtie (se marchează ambalajul pentru a fi identificată, se cataloghează în jurnalul de laborator) şi se păstrează în exicator.

4.2.3. Utilizarea calculatorului în spectroscopia de infraroşu

Consideraţii teoretice

Noul domeniu asociat cu computerul şi comunicaţiile, aşa numita "tehnologie a informaţiei", are o relevanţă deosebită în spectroscopia moleculară. Aceasta deoarece există un număr imens de compuşi pentru care spectrele moleculare, definitorii pentru compuşii izolaţi (în stare pură) trebuie realizate şi cu un număr foarte mare de "detalii" în fiecare spectru. Este necesar să cunoaştem câteva lucruri despre capacitatea computerului pe care îl vom utiliza. În spectrometrele moderne microcomputerul face parte din dotarea minimă a spectrometrului de IR.

Dacă spectrul IR este obţinut în intervalul 3500 – 500 cm^{-1} la o precizie de 1 cm^{-1}, fiind necesare o valoare pentru numărul de undă şi una pentru intensitate pe fiecare cm^{-1}, rezultă că pentru fiecare compus sunt necesare 3000*2 = 6000 de informaţii. În prezent sunt cunoscuţi cam 10^6 compuşi.

Informaţiile spectrale în cazul dezvoltării spectroscopiei IR iniţial au fost obţinute şi stocate:

1) manual sau prin măsurători fotografice,
2) pe o spectrogramă cu un înregistrator cu peniţa,
3) în memoria unui computer.

Problemele de stocaj şi regăsire a informaţiilor prin primele două tipuri de metode tradiţionale necesită foarte multă cheltuială de timp, spaţiu şi energie nervoasă. Cu microcomputerul se obţine şi se vehiculează informaţia în memoria permanentă, se stochează pe o bandă sau disc.

Primul tip de utilizare este interfaţarea microcomputerului direct la spectrometru, ceea ce permite colectarea automată a spectrului şi stocarea pe disc sau bandă în formă digitală pentru "cererea" ulterioară. Un spectrometru obişnuit poate fi luat simultan sau ulterior prin comanda tiparită "a hard copy").

Computerele interfaţabile cu spectrofotometrul conţin patru componente de bază [12]:

a) Un dispozitiv de intrare – spectrometrul – sau un keyboard de la care datele sunt convertite printr-o interfaţă adecvată în informaţie digitizată în cod binar pentru accesul la computer.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) O memorie în care informaţia poate fi salvată, stocată şi regăsită. Memoria este de câteva tipuri:

- Memoria permanentă (read + only memory sau ROM) care este distribuită pe diferite programe permanente, instrucţii de operare, interpretori, etc.
- Memoria volatilă din care informaţia este pierdută când închidem calculatorul şi care conţine datele de lucru (random acces memory sau RAM).
- Memoria remanentă în care informaţia este fixată pe discuri magnetice, benzi – programe şi date (back – up – memory).

c) Unitatea procesorului central (CPU) care procesează informaţia ţinută în memorie conform programelor.

d) Dispozitivele de ieşire:

- ecrane pe care spectrele sunt figurate
- înregistratoare pentru informaţia analoagă
- printere pentru informaţia digitizată

Aşa numitele microprocesoare de 8 biţi sunt adesea echipate cu 16 conductori paraleli, utilizate pentru adresele de locaţie în memoria computerului. Fiecare conductor reprezintă un "digit" al unui număr binar cu 16 biţi, de aceea numărul maxim de locaţii de memorie pentru care microprocesorul poate da acces direct este de $2^{16} = 65536$.

Fiecare locaţie de memorie este capabilă de a stoca 8 biţi (sau 1 byt) de informaţie.

Aproximativ o jumătate din această memorie poate fi necesară pentru program şi instrucţiunile CPU (Unitatea Centrală a Procesorului) care ocupă în mod obişnuit 32000 byte (sau 32 K) ca memorie de lucru pentru stocarea datelor.

S-au dezvoltat microcomputere de capacitate mare şi acestea sunt bazate pe sisteme de 16 sau 32 biţi. Acestea permit o memorie de lucru cu capacitate de aproximativ 2000000 byte sau 2 M bites.

Operarea pe computer este aplicabilă la toate tipurile de spectrofotometre (şi cele cu transformată Fourier (FT)) şi exemplificată în cele ce urmează:

1) Controlul instrumentului, adică: setul de viteze de scanare, limitele de scanare, condiţii optice, eliminarea unor domenii, sau secvenţe de măsurare, în prezenţa unui dispozitiv automatizat pentru probe.

2) Salvarea spectrelor prin citirea în computer ca spectru şi salvarea în memoria permanentă. Spectrele digitizate pot fi stocate pe discuri de mică memorie (floppy disk) sau pe discuri Winchester de mare memorie.

3) Încărcarea spectrelor din memorie pe display, efectuarea schimbărilor necesare în prezentarea/tipărirea unei "hard copy" de pe ecran pe hârtia imprimantei.

4) Amplificarea benzilor slabe prin multiplicare la computer a semnalelor slabe în raport cu spectrul de fond intens.

5) Ştergerea zgomotului aleator.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6) Amplificarea benzilor suprapuse ca simple benzi care sunt obliterate în raport cu fondul puternic al spectrului.

7) Acumularea sau medierea semnalelor prin scanarea spectrului de mai multe ori. Semnalul nealeatoriu devine mai intens, semnalul aleatoriu tinde spre zero.

8) Scăderea unor semnale nedorite, ca spectrul solventului din spectrul soluţiei, sau al componentelor cunoscute ale amestecului conţinând componente ce trebuie studiate.

9) Schimbarea formatului ca transmitanţă în absorbanţă sau viceversa sau schimbări în domeniul numerelor de undă.

10) Măsurători ale absorbanţei, înălţimii peak–ului prin selectarea unei anumite "linii de bază".

11) Măsurători ale ariei peak–ului ca o alternativă la măsurătorile de înalţime în anumite aplicaţii.

12) Reprezentări ale derivatei pentru accentuarea inflexiunilor pentru îmbunătăţirea rezoluţiei umerilor provocaţi de suprapunerea peak-urilor.

13) Compararea cu biblioteca de referinţă ţinută în computer (stocată) pentru identificarea spectrelor necunoscute.

14) Cuantificarea cantităţilor de compuşi particulari după înălţimea peak–urilor (sau măsurători de suprafaţă) în raport cu spectrul compuşilor de referinţă cunoscuţi.

15) Tipărirea informaţiilor calitative şi cantitative în forma adecvată pentru una sau mai multe probleme. În legătură cu aceasta microcomputerele sau Data Station, interfaţate cu spectrometrele IR pot fi programate pentru aplicaţii în limbaj Basic, Pascal şi C sau altele şi pot fi utilizate ca procesor general pentru procesarea de text – programarea dactilo/spectre sau alte forme de diagrame ce pot fi încorporate în text.

Mod de lucru

Se vor da răspunsuri scrise la următoarele întrebări:

A) Care sunt componentele principale ale unui computer?

B) Un floppy disc conţine 80 K pe o parte, iar un disc Winchester corespunde la 25000 K. Presupunând că înmagazinarea unui spectru necesită 7 K (corespunzând la 1 intrare pe numere de undă între 500 – 3600 cm^{-1})

1. Câte spectre pot fi stocate pe un disc Winchester?
2. Câte floppy discuri sunt necesare dacă vrem să stocăm 500 spectre?

C) Ordonaţi în ordinea descrescătoare a importanţei după părerea voastră cele 10 operaţii ale computerului, adecvat pentru interfaţare cu un spectrofotometru IR, enumerate mai jos:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Comparare, amplificarea benzilor suprapuse, scăderea spectrului, acumulare, control format, amplificarea benzilor slabe, încărcarea datelor spectrale în memoria ecran, salvarea spectrelor pe Back – up Memory.

D) Pentru spectrul polistirenului (v. lucrarea 4.2.1.) se vor face citiri ale perechilor de valori: % transmitanță, (Y) – număr de undă (X) pe intervalul 3500 – 3000 cm^{-1} la fiecare 25 cm^{-1} obținându–se un tabel cu două coloane (X, Y).

E)Reprezentați grafic spectrul după forma tabelată, pe monitorul calculatorului utilizând programul EXCEL.

4.2.4. Interfațarea spectrofotometrului IR - 75

Considerații generale

Se păstrează aceleaşi considerații generale ca în lucrarea 4.2.3.

Sarcina de lucru: Interfațarea spectrofotometrului IR - 75

În această lucrare se va testa cuplarea spectrometrului IR-75 la computerul AT–486 prin intermediul unei interfețe şi al programului PASCAL3.

Programul PASCAL 3 este realizat pentru a controla interfațarea spectrometrului IR 75 (realizată în colaborare cu firma Rom Zeiss) şi se va exemplifica pentru spectrul IR al probei de polistiren (standard de ordin II).

Mod de lucru

1) Succesiunea comenzilor în acest program este următoarea:

- Selectați fisierul "**Turbo 3 com**" (Enter)
- **Y** (Enter)

Pe ecran apare lista comenzilor ce pot fi accesate:
Edit, Compile, Run, Save, Dir, Quit comppiler, Options

- Pentru a vedea conținutul întregului program tastati **E** (Edit) şi apare următoarea succesiune de instrucțiuni:

```
program adw_232
var com, mcr, msr, x, i, j: integer;
                           y: real;
function ad_value: integer;
var wert, i: integer;
      bits: array [1..10] of byte
begin
     port [mer]: = 3;
```


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

```
            for i:=1 to 10 do begin
                port [mcr]:=2,
                bits [i]:=port [msr];
                port [mcr]:=3;
        end;
        wert:=0;
        for i:= to 10 do wert:=wert*2+(bits[i] X or 255) and 16;
        ad_value:=wert div 16;
        for i:=0 to 30 do;
        port [mcr]:=0
end;

begin
        com:=$02F8;
        mcr:=com+4;
        msr:=com+6;
repeat
        hires;
                for i:=1 to 640  do begin
                    y:=0;
                for j:=1 to 300  do begin
                    x:= ad_value;
                    y:=y+x
end;

                    y:=y/300
                    plot (i, 199-roundly div 6,1);
end;
readln;
until keypressed;
end.
```

- Pentru a intra în program şi a înregistra spectrul polisterenului tastaţi:
- **R** (Run)
- Work file name: **adw_232** (Enter)
- Pentru a vedea în continuare înregistrarea spectrului tastati "**Enter**" sau "**Ctrl**" şi "**K**" (in acelaşi timp), apoi „**D**" si „Enter"
- După înregistrarea spectrului pentru a ieşi din program tastaţi:

"**Ctrl**" şi "**Pause**", apoi "**E**nter" şi "**Q**" (Quit)

2) Alcătuiţi un referat rezumativ al lucrării arătând ce operaţii rezolvă interfeţa utilizată.

3) Realizaţi o interpretare a spectrului polistirenului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.2.5. Interpretarea spectrelor IR folosind programul EXP'AIR (L'Expert Assistant Infra-Rouge) Versiunea V.2.0

Consideraţii generale

Obiectivul programului EXP'AIR (versiunea franceză) este simplificarea procedeului empiric de interpretare a spectrelor IR. Programul are ca bază de date o "spectrotecă" cuprinzând 50 de compuşi cu C, H , N, O, Cl.

Demersul general constă în descrierea spectrului obţinut experimental şi figurarea lui pe ecran folosind pentru aceasta opţiunea Edit, solicitând apoi o analiză sau o consultaţie.

În timpul utilizării, tasta F1 permite obţinerea unui ajutor circumstanţial asupra alegerii care urmează a fi facută sau a modului de acţiune la acest nivel.

Linia de la baza ecranului prezintă totdeauna opţiunile de utilizare care sunt active la nivelul ecranului prezentat. Toate comenzile se fac cu tasta de validare (ENTER sau Carriage Return CR), şi cu tastele de deplasare a cursorului "Home", "End", ↑, ↓, ←, → adică tastele 7, 8, 1, 2, 4, şi 6 ale tastaturii.

Se va alege una din opţiunile prezentate cu ajutorul tastelor ←, → validând apoi alegerea.

Linia de meniu cuprinde opţiunile: Edit, Composition, Supports, Consultation, Analyse şi Conseil.

Opţiunea Edit permite descrierea spectrului de interpretat. Se oferă diverse posibilităţi de redare care se actualizează în funcţie de descrierile efectuate.

Se pot :Adăuga - Inlătura- Modifica- Lista	Benzile
Indica - Inlătura - Lista	Zonele vide
Afişa	Spectrele
Schimba	Scala spectrului

Vom selecta o comanda cu ajutorul tastelor ↑, ↓ şi apoi se validează aceasta comandă. Pentru a obţine informaţii mai ample asupra comenzii respective putem apăsa tasta F1.

Opţiunea Composition permite indicarea compozitiei compusului studiat. Sunt evidenţiate trei posibilităţi:

- nu dispunem de nici o informaţie
- dispunem de informatii parţiale
- cunoastem formula bruta a compusului

Alegem una din aceste posibilităţi cu tastele ↑, ↓ .

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă nu dispunem de nici o informaţie asupra compoziţiei compusului, pentru analiza spectrului, cercetarea benzilor descrise şi a benzilor caracteristice în baza de date se va face fără nici un filtraj. Chiar precizarea calitativă a compoziţiei permite adesea înlăturarea unui important zgomot de fond în rezultatele analizei.

Dacă dispunem de informaţii parţiale asupra compoziţiei putem preciza de exemplu, numărul de centre de nesaturare, numărul atomilor de oxigen, numărul atomilor de azot sau numărul atomilor de halogen. Rezultatele analizei spectrului vor ţine cont de aceste informaţii şi vom obţine o analiza pertinentă.

Dacă dispunem de formula brută trebuie introdus numărul atomilor de C, H, O, N şi X ai compusului (calculul numarului de centri de nesaturare se va face automat). Introducând formula brută informaţiile parţiale indicate anterior se anulează, iar analiza spectrului se va face în funcţie de această formulă brută.

Optiunea Supports. Substanţele gazoase, lichide sau solide pot fi utilizate pentru înregistrarea spectrului IR, existând metode diferite de preparare a probelor (v. &4.2.2). În toate cazurile ferestrele celulelor utilizate trebuie să fie transparente în IR. În acest scop se folosesc NaCl, KBr, KCs, acesta din urmă fiind transparent până la 200 cm^{-1}.

Probele lichide pot fi examinate în stare pură sau în soluţie :
- lichid pur: prezintă în general o absorbţie bună şi lărgimea cuvei este redusă.
- compus în soluţie: partea de informaţie datorată diluţiei este compensată prin utilizarea unei cuve cu lărgime variabilă. Spectrul înregistrat nu prezintă deci, în principiu decât benzile de absorbţie ale solutului. Adesea în regiunile de absorbţie puternică a solventului el riscă să fie parţial mascat. Solvenţii utilizaţi trebuie să fie anhidrii şi transparenti in domeniul de lungimi de unda explorat.

În cazul probele solide dacă substanţa de analizat este solubilă ea se poate dizolva şi analiza ca în cazul anterior pentru compuşi in soluţie.

Optiunea Consultation permite consultarea liberă a bazei de date.
Putem avea acces la baza de date în patru moduri:
1- printr-o regiune
2- printr-o frecvenţă:
3- printr-o grupa funcţională
4- prin r grupe functionale.
Alegem una din aceste optiuni cu tastele ↑, ↓.

Consultarea de tipul 1 permite efectuarea unei cercetări în baza de date pentru o plajă de frecvenţă, prealabil determinată. Sunt propuse patru regiuni: 4000-3100, 3100-2000, 2000-1250, 1250-700 cm^{-1}. Pentru fiecare regiune, un text rezuma ansamblul benzilor observate cu atribuirile lor posibile.

Consultarea de tipul 2 permite efectuarea unui baleiaj vertical al bazei de date pentru frecvenţa precizată, afişându-se toate atribuirile posibile. Consultarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prin frecvență este independentă de informațiile parțiale sau complete care ar putea fi date asupra compoziției compusului.

Consultarea de tipul 3 antrenează într-o primă etapă alegerea grupei funcționale dintr-un meniu, apoi afișarea spectrului ei suprapus peste spectrul sudiat, în final afișandu-se un text care descrie benzile și particularitatile acestei grupe.

Consultarea de tipul 4 presupune alegerea diferitelor grupe funcționale dintr-un meniu. Sistemul cumulează apoi datele diferitelor grupe pentru a construi un spectru ipotetic. Spectrul rezultat este apoi afișat sub spectrul studiat, pentru a permite comparatia între ipoteză și realitate.

Opțiunea Analyse inițiază o procedură de analiză automată a spectrului prin compararea sistematică a benzilor introduse cu toate benzile caracteristice grupelor funcționale introduse în baza de date. Această analiză conduce la lista grupelor funcționale care pot prezenta frecvențe de absorbție in coincidenta partiala sau totala cu cele aparente în spectru. Modalitățile de analiză oferite sunt: relaxat-standard-strict, compoziția: utilizată-neutilizată. Pentru fiecare modalitate de analiză sunt prezentate rezultatele prin *gradul de pertinență* (ca o expresie a procentelor de coincidență). Gradele de pertinență sunt foarte semnificativ, semnificativ, putin semnificativ, nesemnificativ

Modul de analiză relaxat consideră numai frecvența benzilor, modul de analiză standard ia în calcul frecvența, forma și intensitatea, dar acest mod admite toleranțe asupra fiecărui descriptor de formă și intensitate, modul de analiză strict admite toleranțe mai mici asupra descriptorilor de formă și de intensitate.

Opțiunea Compoziția utilizată: analiza se face funcție de datele introduse la acest nivel. De exemplu, dacă compusul nu conține oxigen, rezultatele analizei nu dau posibilități de coincidență cu grupele oxigenate.

La opțiunea Compoziția neutilizată: toate posibilitățtile de coincidență sunt efectuate.

Alegerea modului de analiză se face cu ajutorul tastelor ←, →.

Validarea se face apăsând tasta F10. Tasta Esc permite abandonarea acestei alegeri.

Opțiunea Conseil declanșează consultarea unui sistem expert al cărui scop este de a coordona munca de interpretare. Pentru a înțelege comentariile și pentru a le adapta cât mai mult, sistemul permite punerea de întrebări suplimentare și adesea cere luarea de decizii (validarea grupelor funcționale, etc....).

La apelarea opțiunii Conseil pot fi cerute date suplimentare (zone vide).

În momentul în care interpretarea e suficient de avansată sistemul dă posibilitatea de a efectua o alegere asupra prezenței sau absenței unei grupe funcționale în compusul studiat.

Intensitatea benzii poate fi: foarte slaba, slaba, medie, destul de intensa, intensa, și foarte intensă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Forma benzii poate fi încadrată după categoriile: fină, foarte fină, medie, destul de largă, largă, foarte largă, neprecizată.

Sarcina de lucru : *interpretarea spectrului IR corespunzător arabinozei neiradiate (proba 1) cu ajutorul programului EXP'AIR.*

Mod de lucru

1. Se citesc din spectrul IR frecvențele caracteristice arabinozei, precum și datele corespunzătoare privind intensitatea și forma benzilor.
2. Utilizând opțiunea ***Edition*** cu instrucțiunea ***Ajouter une bande*** se introduc benzile din spectrul arabinozei și informațiile privind caracterul lor.
3. Pentru a căuta un spectru folosiți opțiunea ***Charger un spectre,*** iar pentru a salva spectrul obținut folosiți opțiunea ***Gestion des spectres***, apoi ***Sauvergarde du spectre actuel*** și **F10** pentru a salva informațiile nou introduse.
4. Folosind opțiunea ***Composition*** se introduce formula moleculară a arabinozei.
5. Cu opțiunea ***Suport*** se introduc informațiile privind caracterul probei utilizate (gaz, lichid, solid)
6. Se utilizează opțiunea ***Analyse*** cu alegerea modului de analiză pentru interpretarea spectrului IR al arabinozei.
7. Utilizați optiunea ***Conseil*** pentru consultarea sistemului expert de interpretare.

4.2.6. *Utilizarea spectrului IR pentru urmărirea efectelor iradierii γ asupra unor pentozani*

Considerații teoretice

Înțelegerea proceselor care au loc la iradierea substanțelor cu radiații ionizante, ca și a vitezei și mecanismul reacțiilor chimice pe care acestea le induc, este de o deosebită importanță.

Radiațiile ionizante sunt constituite fie din particule încărcate pozitiv (protoni, deuteroni, particule α, nuclee de atomi grei), particule încărcate negativ (electroni) particule neîncărcate (neutroni) și radiații penetrante (X, γ). Fenomenul de atenuare, caracteristic pentru oricare din tipurile de radiații penetrante prin însumarea contribuției efectului fotoelectric, efectul Compton și fenomenul formării de perechi. Toate aceste trei fenomene au intensitatea dependentă de energia fotonului incident și diverse caracteristici ale substanței străbătute, de numărul de sarcini nucleare Z (la metale, aliaje), densitatea etc.

Radiațiile penetrante ionizează mediul cu care interacționează în proporție de 100%, numai prin procese secundare. În principal, ionizările sunt cauzate de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electronii smulşi prin efect fotoelectric şi prin efect Compton. Dacă energia fotonilor γ este mai mare decât 8 MeV, aceştia pot da naştere la fotodezintegrări.

În ceea ce priveşte acţiunea chimică a radiaţiilor penetrante asupra substanţelor aflate în stare solidă procesele de excitare şi ionizare determină la rândul lor nişte modificări chimice care influenţează proprietăţile fizice ale acestor substanţe. În cazul iradierii cristalelor modificările chimice sunt dependente de tipul legăturii, parametrii reţelei şi imperfecţiunile cristalului respectiv. Modificările induse de iradiere se pot studia prin diverse metode fizice, caracterizate de o mare sensibilitate.

Posibilitatea de folosire a spectrometriei de infraroşu pentru studiul modificărilor induse de iradiere se poate argumenta prin următoarele: spectrul de vibraţie este important pentru recunoaşterea tipului de legătură prin faptul că frecvenţa de vibraţie depinde de tipul atomilor legaţi prin legătură chimică (prin masa atomilor şi constanta de forţă a legăturii). Făcând o primă presupunere că fiecărei legături în parte îi corespunde aceeaşi frecvenţă de vibraţie, chiar şi în molecule diferite, se introduce noţiunea de *frecvenţă caracteristică de legatură.* Aceste frecvenţe caracteristice sunt tabelate şi folosirea tabelelor respective permite accelerarea analizei structurale în spectroscopia **IR.**

Modificări sistematice într–o anumită regiune a spectrului, corespunzătoare apariţiei unei anumite vibraţii caracteristice, induse de acţiunea unor factori fizici, ca iradierea cu radiaţii penetrante vor fi argumente asupra anumitor procese chimice: oxidare, reducere *etc.*

Sarcina de lucru: studiul modificărilor induse de iradierea cu raze γ, provenite de la nuclidul Co^{60}, a unor mostre de D–arabinoză, cu ajutorul spectroscopiei de IR.

Dintre pentozani (formula generală $C_5H_{10}O_5$) a fost aleasă D(-) arabinoza. Ea se găseşte în natură sub forma polizaharidului numit araban. Clinic s-a observat că se elimină uşor prin urină după o alimentaţie bogată în fructe (pentozurie alimentară). Faptul că nu fermentează indică stabilitatea deosebită caracteristică pentozanilor. Prin reducere formează alcoolul arabita, iar prin oxidare acidul arabelic.

Mod de lucru

1. Mostrele de D(-)arabinoză au fost iradiate cu raze γ Co^{60} la o doză corespunzătoare la $0{,}739 \cdot 10^{18}$ eV/gh (100 ergi/g = 1 rad = $1 \cdot 10^{-2}$ J/kg) în condiţii identice de geometrie, un număr de 27, 32, 100 h (ore).

2. Din substanţele iradiate au fost cântărite probe de câte 1 mg mojarate cu 300 mg BrK (substanţa transparentă în domeniul IR) şi s-au executat pastile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. S-au înregistrat spectrele **IR** la aparatul **SPECORD 71-IR** pe aceeaşi spectrogramă luându-se şi spectrul unei pastile de D(-)arabinoză neiradiată (obţinută la acelaşi raport ponderal între substanţa studiată şi BrK şi în aceleaşi condiţii de presiune la efectuarea pastilei –10 t/cm^2). Condiţiile de înregistrare ale spectrului sunt trecute pe spectrogramă.

Prelucrarea datelor de pe spectrogramă

1. Se citesc frecvenţele (în cm^{-1}) corespunzătoare maximelor de vibraţie, trecându-le într-un tabel cu 5 coloane, câte una pentru probe, una pentru atribuiri).

2. Se pun în dreptul fiecărei frecvenţe indicaţii calitative asupra intensităţii i(intens), m(mediu), s(slab), f.s.(f. slab) şi formei benzilor (1-bandă largă, u-umăr).

3. Se consultă tabelul de frecvenţe caracteristice (v. Anexa II) încercând o atribuire a benzilor, listate conform indicaţiei 1, din spectrele probelor.

4. Ce se observă în regiunea 3300cm^{-1} şi în regiunea 1700 cm^{-1}?

5. Cui poate fi atribuită banda cu maximul de la 1705 cm^{-1} care apare şi se intensifică pe măsură ce creşte timpul de iradiere al D-arabinozei?

6. Se calculează doza de radiaţii absorbită de fiecare probă.

7. Se reprezintă grafic dependenţa intensităţii benzii din jur de 1705 cm^{-1} (calculate în raport cu metoda liniei de bază (v. fig. 68 - linia punctată) [17] în funcţie de doza de radiaţie absorbită.

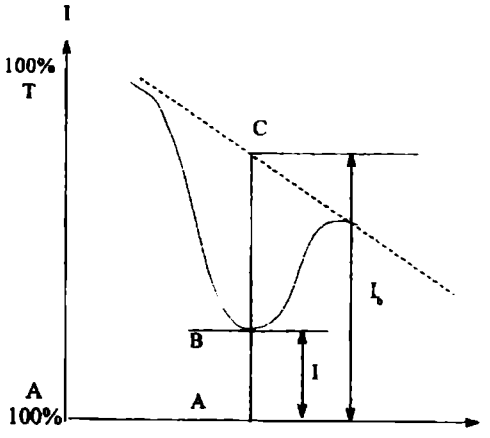


Fig. 68. Metoda liniei de bază

Metoda liniei de bază presupune estimarea de pe cele 3 spectre corespunzătoare probelor iradiate a valorilor corespunzătoare pentru I şi I_b conform construcţiei grafice arătate în figura 68. Apoi se reprezintă

$$\ln\frac{Ib}{I} = f(D) \Rightarrow \text{curba de etalonare}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

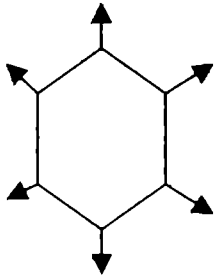
Am extras din [11] datele din tabelul 13.

Tabel 13. **Frecvențe caracteristice în regiunea 3500 – 1100 cm^{-1}**

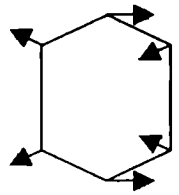
Frecvențe $\nu(cm^{-1})$	**Atribuiri**
3500	ν_{CH} implicat în legături de hidrogen intermoleculare
3300	ν_{OH} în polialcooli
2700 – 2900	ν_{CH} în grupa aldehidică
1700 – 1750	ν_{C-O} în aldehide, acizi
1450	δ_{OH} în polialcooli
1306 - 1100	δ_{H-OH} (asimetric și simetric)

Atenție!

Interpretarea spectrelor hidraților de carbon se bazează pe studiul spectrului tetrahidropiranului (analog cu forma scaun a ciclohexanului). S-a atribuit vibrației simetrice de pulsație a inelului frecvența de 813 cm^{-1}, iar vibrației de deformare a inelului frecvența de 875 cm^{-1} (II).



I 813 cm^{-1}



II 875 cm^{-1}

Pentru caracterizarea hidraților de carbon se folosesc benzile din regiunea 730 – 960 cm^{-1} corelate cu vibrațiile de inel ale tetrahidropiranului (v. tab. 14). În regiunea frecvențelor superioare (3600 - 1600 cm^{-1}) au loc vibrații C – O, C – H, care complică mult interpretarea spectrului.

Tabel 14. **Frecvențe și atribuții în zaharuri cu inel piranozic [11]**

Frecvente (cm^{-1})	**Atribuiri**
917± 13	Vibrație asimetrică de inel
970 ± 14	Vibrație simetrică de inel (pulsație)
844 ± 8	Deformație C-H glicozidic (anomer)
891 ± 7	Deformație C-H glicozidic (anomer)
880 ± 8	Deformație C-H ecuatorial neglicozidic
867 ± 2	Deformație în plan CH_2
967 ± 6	Deformație CH_2 terminal

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

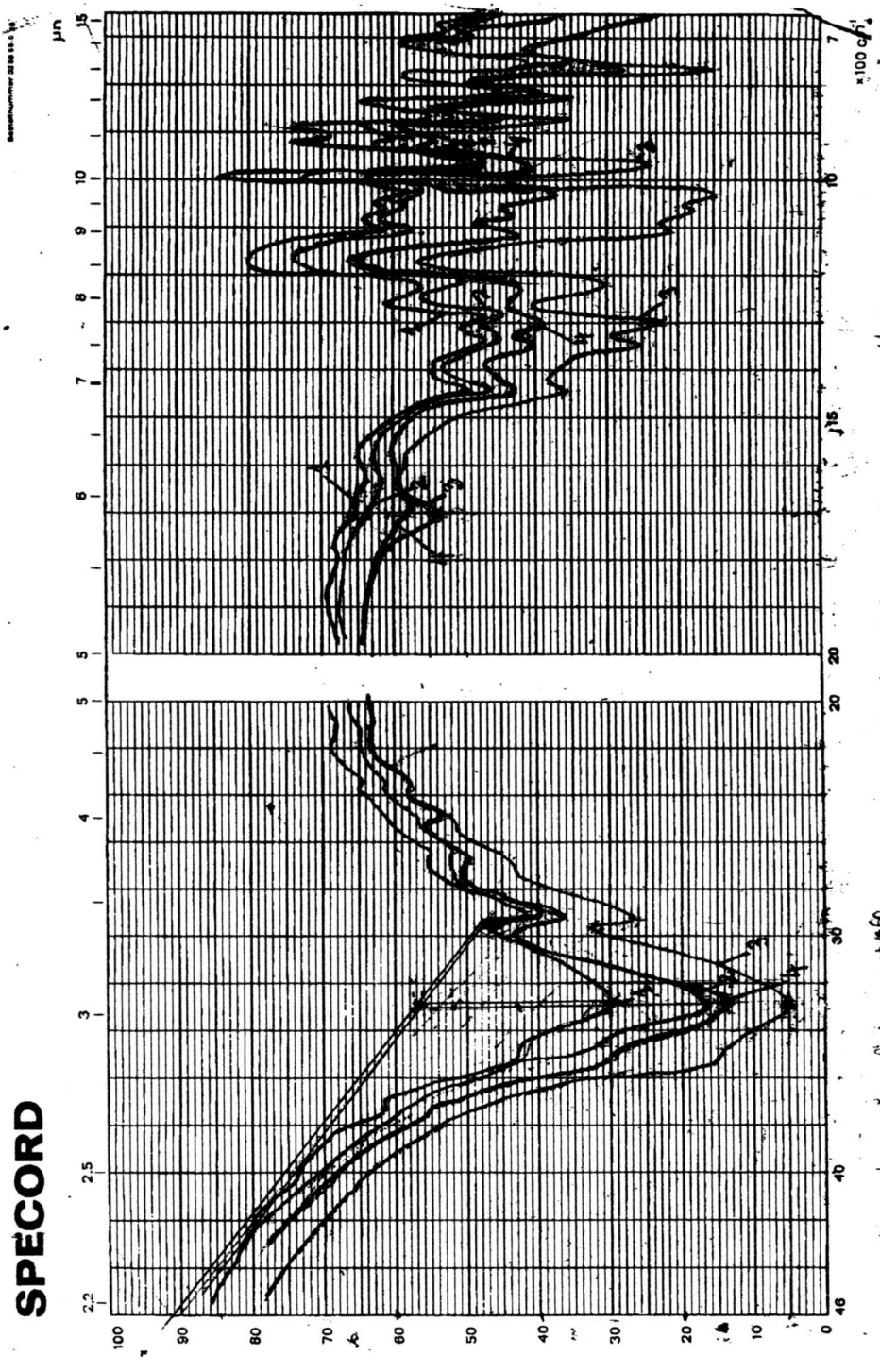


Fig. 69. Spectrul IR al D-arabinozei γ iradiate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.2.7. Studiul fotolizei unor compuşi α - dicarbonilici din matrice criogenică prin spectrometrie IR – TF şi modelare moleculară

Consideraţii generale

Identificarea prin spectrometrie **IR-TF**, în directa corelare cu calcule cuantice, a diferiţi compuşi organici este o metodă din ce în ce mai utilizată în ultima vreme, pe măsură ce instrumentele necesare au devenit mai fiabile, mai rapide şi mai uşor de adaptat situaţiilor concrete întâlnite.

Caracteristicile tehnice ale spectrometrelor de infraroşu au cunoscut salturi cantitative deosebite, însă şi salturi calitative de cea mai mare importanţă. Introducerea transformatei Fourier în tratarea semnalului şi adaptarea unui terminal computerizat la spectrometrul **IR-TF**, care permite nu numai înregistrarea digitală şi vizualizarea pe un monitor a spectrului (în transmitanţă sau absorbanţă), dar şi diferite operaţii deosebit de utile în exploatarea informaţiilor structurale conţinute în semnalul primar (suprapunerea mai multor spectre, substracţia semnalelor corespunzând unor impurităţi ca H_2O, CO, CO_2 etc., descompunerea benzilor în adsorbanţă, ponderea şi/sau rescalarea spectrelor şi mai multe operaţii).

În cele ce urmează, proprietăţile transformatei Fourier vor fi particularizate la spectroscopia de infraroşu.

Spectroscopia de infrarosu cu transformată Fourier (IR- TF) are ca element principal interferometrul Michelson (fig. 70) [9]:

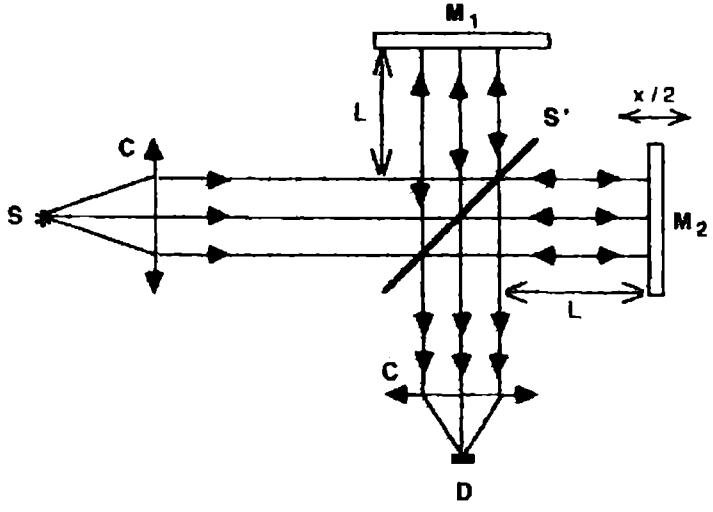


Fig. 70. Schema interferometrului Michelson; S-sursa, C-colimator, S'-divizor de fascicul, M_1-oglindă fixă, M_2-oglindă mobilă, D-detector.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fasciculul emis de sursa S este trecut printr-un colimator C şi apoi trimis la un divizor de fascicol S'. Divizorul este construit dintr-un material special astfel că, jumătate din fasciculul (2) este transmis pe o oglindă mobilă M_2 care se poate deplasa cu $\frac{x}{2}$ faţă de distanţa L (dintre divizor şi oglinda fixă M_1). Oglinda M_2 reflectă fascicolul înapoi la divizor, care reflectă o parte din acest fascicol, prin probă, la detectorul D. Cealaltă jumătate a fasciculului (1) este reflectată de divizor la oglinda fixă M_1; aceasta reflectă înapoi fascicolul la divizor care ajunge, prin probă, la detector. Cele două fascicole (1) şi (2) reflectate de cele două oglinzi la divizor, după ce au parcurs un drum egal cu 2L, respectiv $2(L+\frac{x}{2})$ se recombină, formând o figură de interferentă, datorită diferentei de drum optic x. În cele ce urmează, vor fi prezentate relaţiile matematice prin care figura de interferentă este transformată în spectru [8,9].

Fluxul luminos, $\Phi(x)$, poate fi exprimat în functie de distribuţia spectrală a luminantei, $B(\tilde{\upsilon})$, ($\tilde{\upsilon}$ fiind numărul de undă):

$$\Phi(x)= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu})\left[1+\cos(2\pi\tilde{\nu}x)\right] d\nu$$

sau

$$\Phi(x) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} B(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} + \frac{1}{2}\int_0^{+\infty} B(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}x)d\tilde{\nu}$$

Primul termen al ultimei relaţii este proportional cu energia totală emisă de sursă; el reprezintă astfel o functie reală si poate fi descompus într-o functie pară si o functie impară:

$$B(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2}\left[B_p(\tilde{\nu}) + B_i(\tilde{\nu})\right]$$

unde B_p = funcţie pară ; B_i = funcţie impară

Integrând functia $\Phi(x)$ pe intervalul $(-\infty,+\infty)$ şi stiind că integrala unei funcţii reale impare pe întreg intervalul este nulă, se obtine :

$$\Phi(x) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} + \frac{1}{2}\int_0^{+\infty} B_p(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}x)d\tilde{\nu}$$

În această relaţie $\int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\upsilon})d\tilde{\upsilon}$ reprezintă fluxul Φ_0, ce corespunde unui drum optic nul, iar termenul al doilea reprezintă transformata Fourier a unei functii reale pare care se numeste *interferograma*, I(x.) Astfel, se ajunge la :

$$\Phi(x)=\frac{1}{2}\ \Phi_0 + \mathrm{TF}\left\{B_p(\upsilon)\ \right\} = \frac{1}{2}\Phi_0 + \mathrm{I}\ (x)$$

sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$I(x) = \Phi(x) - \frac{1}{2}\Phi_0 = TF\left\{B_p(\upsilon)\right\}$$

Spectrul calculat este TF a interferogramei.

In fig. 71 este prezentat raportul dintre luminanța si interferogramă în cazul unei radiații policromatice. Cele două ecuatii prezentate în fig. 71 sunt interconvertibile. Ele sunt cunoscute ca perechea de transformate Fourier. Prima arată variația intensității în funcție de diferența de drum optic, care este interferograma. A doua ecuație arată variația luminanței în funcție de numărul de undă, care este spectrul.

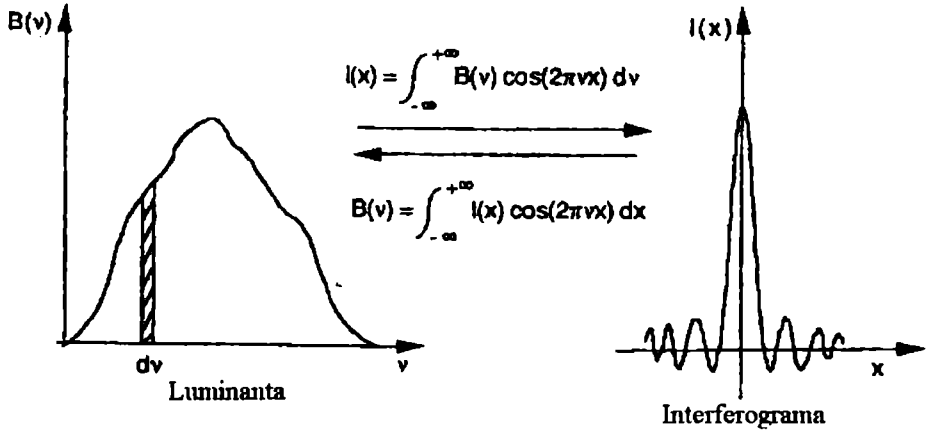


Fig. 71. Principiul spectroscopiei IR-TF

Interferograma conține toate informațiile spectrale ale radiației ce ajunge la detector. Interferograma se poate măsura pe un ansamblu de n valori şi de aceea ea se poate exprima sub forma unui produs între funcția continuă I(x) şi funcția denumită "corecția lui Dirac", $\gamma(x)$:

$$\hat{I}(x) = I(x)\cdot\gamma(x) = I(x)\cdot\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\delta(x-nh) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty}\hat{I}(nh)\cdot\delta(x-nh)$$

unde $\delta(x-nh)$ = distribuția Dirac; h = intervalul de măsurare.

Efectuând transformata Fourier, relația precedentă devine:

$$TF\left\{\hat{I}(x)\right\} = TF\left\{I(x)\cdot\gamma(x)\right\} = TF\left\{I(x)\right\}\cdot TF\left\{\gamma(x)\right\}$$

$TF\left\{\hat{I}(x)\right\}$ este o functie periodică, cu perioada $TF\left\{\gamma(x)\right\}\cdot\frac{1}{h}$. Intervalul de măsurare trebuie să respecte relaia $\frac{1}{h} \geq 2\tilde{\upsilon}_c$ (conform teoremei Shannon), unde

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\tilde{\upsilon}_c$ = frecvenţa unei secvenţe spectrale, sau altfel spus $TF\{\hat{I}(x)\} = 0$ cu $\tilde{\upsilon} \geq \tilde{\upsilon}_c$. Această condiţie evită suprapunerea a două secvenţe succesive ale spectrului.

O măsurare a interferogramei pe un număr infinit de puncte nu are sens fizic. De aceea, această funcţie se multiplică printr-o funcţie $R(x)$ ale cărei valori sunt:

R(x) =1 pentru $-L \leq x \leq L$

R(x) =0 pentru x $\rangle |L|$

Spectrul se calculează prin TF{R(x)}, care se numeste "funcţie de aparat" şi este dată de relaţia $TF\{R(x)\} = f(\tilde{\upsilon}) = 2L\frac{\sin(2\pi\tilde{\upsilon}L)}{2\pi\tilde{\upsilon}L}$

În concluzie, se poate afirma că pentru obţinerea unui spectru IR-TF este necesar să se obţină o interferogramă cu şi fără probă situată în calea fascicolului de IR şi apoi să se transforme interferogramele în spectrele respective (adică spectrul în cazul absorbţiei probei şi spectrul în lipsa probei). Raportul între cele două interferograme corespunde spectrului dispersiv în dublu fascicol.

Realizarea experimentală

Un spectrometru IR-TF are drept componentă principală interferometrul tip Michelson (fig. 70) al cărui principiu a fost descris anterior.

Părţile componente ale interferometrului sunt descrise în legenda fig. 70.

Sursa de ratiatii

Se utilizează o sursă de radiatii care emite continuu toate frecventele din domeniul IR. Frecvent folosite pentru domeniul IR sunt următoarele surse:

- lămpile cu filament de tungsten sau wolfram se utilizează pentru obtinerea radiatiilor din IR apropiat (0,8 - 2,5 μm sau 12.500 - 4000 cm^{-1}) [8];
- sursa Globar se utilizează pentru IR mijlociu (2,5 -15 μm sau 4000-650 cm^{-1}). Este confecţionată din carbură de siliciu şi funcţionează la temperaturi de 1700-2000° C, având o putere de emisie egală cu 75% din emisia corpului negru la aceeaşi temperatură;
- sita Auer care emite radiaţii în regiunea IR îndepărtat (15-500 μm sau 667-20 cm^{-1}) şi este formată din oxid de toriu.

Divizorul de fascicol trebuie să fie confecţionat dintr-un material ce posedă proprietăţile optice necesare împărţirii fascicolului ce provine de la sursă în două fascicole. În general, pentru radiatiile din IR mijlociu, materialul utilizat este KBr acoperită cu germaniu. Pentru radiaţiile din IR îndepărtat se utilizează polietilen tereftalat.

Oglinda mobilă constituie partea cea mai importantă a interferometrului Michelson deoarece ea trebuie să fie aliniată cu mare acurateţe pentru a se mişca între două distanţe fixe, astfel ca diferenţa de drum optic să aibă o valoare bine

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

determinată. Mărimea oglinzii si aliniamentul optic detemină raportul semnal /zgomot. De asemeni, rezoluția aparatelor este determinată și de precizia cu care este măsurată diferența de drum optic între cele două fascicole (deoarece rezoluția exprimată în numere de undă, cm^{-1}, este reciproca diferenței de drum optic, cm). Laserii He-Ne generează figuri de interferență care sunt utilizate pentru măsurarea poziției oglinzii mobile [8].

Detectorul de radiații în spectroscopia IR - TF trebuie să dea un răspuns rapid. Pentru lucrul de rutină se folosește un detector format dintr-un dispozitiv piroelectric ce încorporează sulfat de triglicină deuterată. Pentru obținerea unor sensibilități mărite se utilizează telurură de mercur și cadmiu [8].

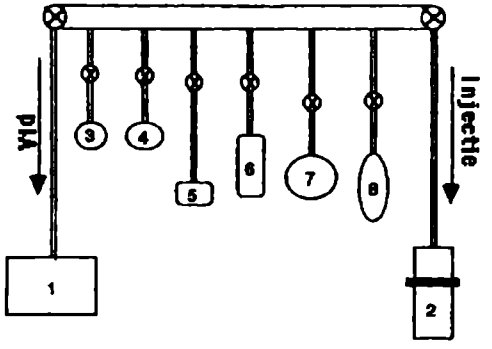
Pentru conversia interferogramei în spectru, spectometrele IR-TF au un computer integrat.

O mențiune specială se impune a fi facută despre starea de agregare a eșantionului de studiat; dacă înregistrările de spectre în faza lichidă, în soluție sau în faza gazoasă sunt de mult cunoscute și puse la punct ca tehnică, în ultimii ani a început să se recurgă din ce în ce mai mult la izolarea compușilor de interes în așa-numitele *matrici criogenice* de gaz rar (în general Ar, Xe, Kr) sau de alt gaz (O_2, N_2, CO etc.), la temperaturi extrem de scăzute (5-50° K).

Dispozitivul experimental pentru obținerea matricii criogenice constă dintr-un sistem criogenic și o rampă de amestecare necesară pentru prepararea probei.

Criogeneratorul, model Cryodyne 21 SC este constituit la rândul său din două piese principale: un cap rece compus din două etaje de răcire și un compresor. El este capabil să permită temperaturi stabilizate în domeniul 10K-300K pentru mai multe zile prin detenta He la capul rece. În primul etaj se ating 77K în al-2-lea 10 K.

Criostatul prototip proiecat în atelierul de fizică al Universității din Provence este din oțel inoxidabil fiind solidar la partea superioară cu criogeneratorul. Proba este furnizată în criostat cu ajutorul unei rampe de amestecare care este dată în figura 72.



X-robinete
1- stație pompaj
2-criostat
3, 5- balon
4-balon
6-gaz matricial
7-gaz de purjare
8-probă

Fig. 72. Schema rampei de amestecare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Criostatul are la partea inferioară două ferestre de bromură de potasiu şi poate fi amplasat direct în incinta probei din spectrometrul FTIR (NICOLET 7199). De asemenea şi lama rece a criostatului pe care se fixează proba este executată din CsBr, material transparent pentru IR. Pentru iradierea substanţelor a căror transformare se urmăreşte cu ajutorul spectrometrului FTIR se pot utiliza diverse surse de iradiere: policromatice sau monocromatice. Un exemplu de sursă policromatică este lampa de mercur (OSRAM HBO 200W/2) care este montată într-un bloc cu condensator. Domeniul spectral aferent este cuprins între 230 - 900 nm.

Lampa UV este plasată la 30 cm de deschiderea spectrometrului conform montajului din fig. 73.

S- sursa UV
M-oglindă plană
C-criostat
m-matrice criogenică
Sp-spectrometru IR-TF

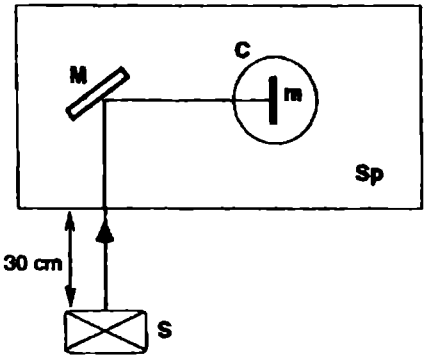


Fig. 73. Schema montajului optic de iradiere

Două avantaje majore sunt asociate tehnicii matricei criogenice:

- izolarea în matrice permite obţinerea unor benzi de absorbţie mult mai fine faţă de cele în fază de gaz sau lichid, ceea ce duce la localizarea cu mai mare precizie a frecvenţelor de vibraţie. Pentru majoritatea compuşilor, fie şi de dimensiuni reduse (4-8 atomi), constrângerea exercitată de mediul dens impiedică practic rotaţiile şi translaţiile colaterale ale moleculei de studiat.

- dacă se impune o diluţie suficient de mare [1/500-1/2000 molecule compus/atomi (molecule) de gaz matricial], putem considera moleculele de compus complet izolate unele de altele. În felul acesta, benzile de absorbţie ale spectrului infraroşu vor corespunde moleculei izolate, fără a fi influenţate de eventuale interacţii cu alte molecule de acelaşi tip (asocieri, polimerizări etc).

Compuşii recent studiaţi de echipa noastră[1-4], mai ales glioxalul, au nu numai o accentuată tendinţă de polimerizare, dar şi o mare reactivitate în general, ceea ce făcea destul de dificilă înregistrarea spectrelor **IR** în alte condiţii decât cele de matrice criogenică.

Este interesant de remarcat efectul naturii gazului matricial utilizat atât asupra deplasării benzilor **IR**, cât şi asupra vitezei reacţiei globale de disociere în urma iradierii. Ambele chestiuni sunt teme propuse de lucrare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Identificarea unor compuşi prin analiza spectrelor vibraţionale (IR şi Raman) este mult facilitată de utilizarea unor metode cuantice, *ab initio* şi *semiempirice*, care permit modelarea teoretică a spectrului de vibraţie. Corelarea dintre investigaţia spectrometrică experimentală şi previziunea pur teoretică a comportării vibraţionale a unei molecule ne-a permis nu numai identificarea propriu-zisă a compuşilor, dar şi stabilirea unor particularităţi geometrice ale acestora[1 – 4]. Pentru modelarea spectrelor de vibraţie sunt necesare patru etape principale:

-optimizarea geometriei moleculelor de studiat prin metode cuantice

-stabilirea câmpului de forţa (hessianului) armonic al moleculei în coordonate carteziene, pornind de la geometria optimizată, şi stabilirea frecvenţelor modurilor normale de vibraţie în aproximaţia armonică.

-transferul câmpului de forţă din coordonate carteziene în coordonate interne.

-ajustarea câmpului de forţă intern printr-o metodă a celor mai mici pătrate (fie ţinând seama de toate cele 3N-6 frecvenţe experimentale ale modurilor normale, fie prin factori prestabiliţi) şi stabilirea frecvenţelor reale (anarmonice).

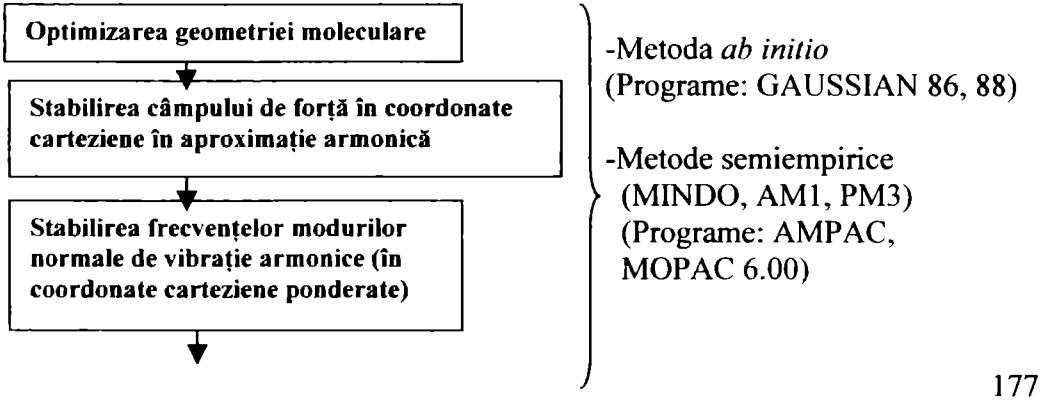
Sarcina de lucru: studiul fotolizei glioxalului din matrice criogenică prin spectrometrie IR şi modelare moleculară.

Succesiunea etapelor de calcul aplicabilă în studiul izomerizării cis-trans a glioxalului este dată în schema 7.

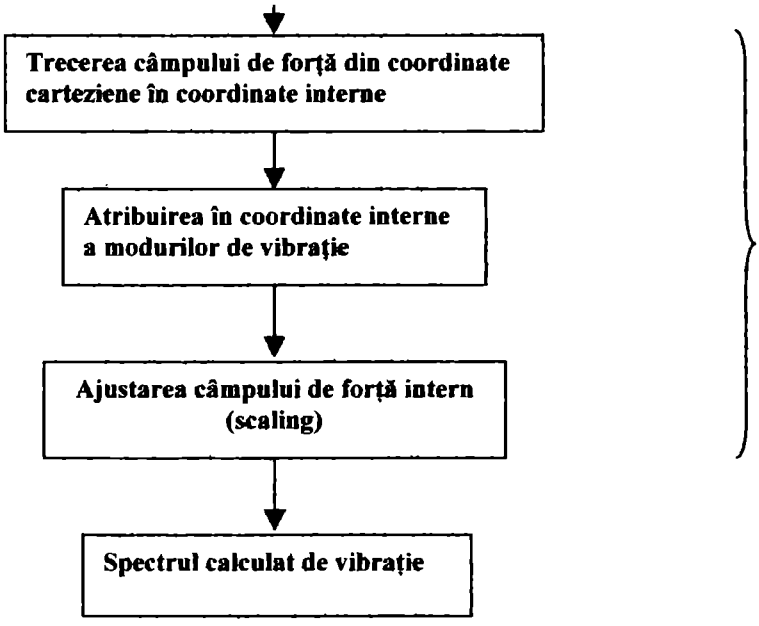
Încă din 1972, date din literatură semnalează faptul că, în faza gazoasă, şi la temperatură normală, mai există un al doilea conformer (s-CIS) într-o proporţie foarte redusă (1/1000). Nici un alt conformer nu a fost vreodată detectat.

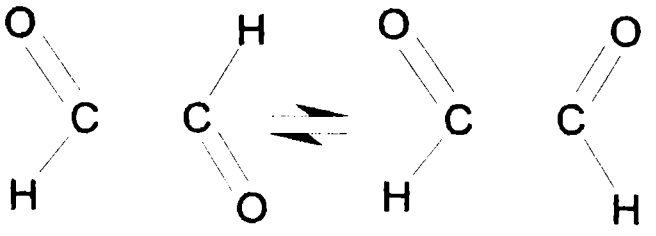
Pare deci firesc ca în matricea criogenă (10-20 K) singura conformaţie detectată să fie s-TRANS; s-CIS nu este present nici măcar în urme la temperaturile extreme de joase menţionate. Apariţia în acest caz a conformaţiei mai puţin stabile s-CIS este obţinută prin iradiere laser (λ = 454,5 nm sau λ = 457,9 nm).

Schema 7. **Succesiunea etapelor de calcul pentru glioxal**


Optimizarea geometriei moleculare
Stabilirea câmpului de forţă în coordonate carteziene în aproximaţie armonică
Stabilirea frecvenţelor modurilor normale de vibraţie armonice (în coordonate carteziene ponderate)
-Metoda ab initio
(Programe: GAUSSIAN 86, 88)
-Metode semiempirice
(MINDO, AM1, PM3)
(Programe: AMPAC, MOPAC 6.00)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro


Trecerea câmpului de forţă din coordinate carteziene în coordinate interne
Atribuirea în coordinate interne a modurilor de vibraţie
Ajustarea câmpului de forţă intern (scaling)
Spectrul calculat de vibraţie
- Metoda SQM
(Program: REDONG)



s – TRANS s – CIS

Mod de lucru (în două şedinţe de laborator)

(a) Studiaţi cu atenţie referatul.

(b) Folosind cunoştinţele acumulate la curs despre teoria grupurilor, stabiliţi grupul de simetrie al conformaţiei majoritare s-TRANS şi al altor conformaţii teoretic posibile (s-CIS şi s-GAUCHE), precum şi numărul, simetria şi activitatea IR şi/sau Raman a modurilor normale de vibraţie în fiecare caz în parte. Cum variază activitatea IR şi Raman în funcţie de conformaţia glioxalului? Grupaţi aceste elemente într-un tabel.

(c) Tabelele 15 şi 16 prezintă modurile normale de vibraţie, experimental obţinute prin spectrometrie IR respectiv calculate pentru unul dintre conformeri (pe care îl vom numi (A)). Acelaşi lucru este prezentat pentru celălalt conformer (pe care îl vom numi B) în tabelul 17.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 15. **Frecvenţele de vibraţie experimentale în (cm^{-1}) ale glioxalului în conformaţia A**

Mod de vibraţie (*)	ν (φ gaz)	matrice N_2	matrice Ar	matrice Ar (1/1000)		matrice Xe (1/2000)		Matrice O_2 (1/500)		Atribuire
		ν	ν	ν	Int.rel. (**)	ν	Int.rel. (**)	ν	Int.rel. (**)	
1	801,4	807,7 -	812,6 807,0	812,6 807,o	1 1	809,2 806,6	0,6 1	806,1	-	C-H wagging (out of plane)
2	126,7	-	-	-	-	-	-	-	-	C-C torsion
3	2835,1	2858,0 -	2861,6 2856,0	2861,6 2856,0	0,5 1	2854,2 2851,3	0,3 1	2849,5 2852,5	0,8 1	C-H stretching
4	1732	1731,1	1724,4	1724,4	-	1722,6	-	1726.4	-	C=O stretching
5	1312,4	1322,2	1315,8	1315,8	-	1312,7	-	1348,9	-	C-C-H bending
6	338,5	349,5	-	335	-	-	-	-	-	C-C-O bending

(*) Precizăm că în coloana 2 sunt prezentate toate modurile de vibraţie active în IR posibile în cazul conformaţiei A
(**) Raportul intensităţilor relative ale aceluiaşi mod de vibraţie în două situri diferite

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 16. **Frecvenţele de vibraţii calculate în IR şi Raman (cm^{-1}) ale glioxalului în conformaţia A, în comparaţie cu experienţa**

Mod de vibr.	ν_{exp} (φgaz)	ν_{calc} *ab initio*	Int.IR exp.	ν_{calc} *ab initio*	ν_{pond}	ν_{calc} *ab initio*	ν_{exp} (matr.Ar)	ν_{calc} *ab initio*	Int IR (calc.)(*)	ν_{pond}	Atribuire (%)
1	2844	2844	0	3229	2846	2848	-	3217,6	0	2842,6	100(C-H)sym
2	1745	1747	0	2048	1762	1764	-	2061,4	0	1771,0	100(C=O)sym
3	1338	1339	0	1501	1344	1336	-	1507,8	0	1342,7	69(O=C-H); 29(C-C-H)
4	1065	1066	0	1192	1060	1074	-	1186,9	0	1037,1	83(C-C); 12(O=C-C)
5	551	550	0	607	563	564	-	612,4	0	535,9	70(C-C); 25(O=C-C)
6	1048	1049	0	1188	1049	1048	-	1201,6	0	1048,0	100(out-of-plane H)sym
7	801	800	0	909	801	803	812,6(**) 807,0	910,3	<<1	793,9	100(out-of-plane H)asym
8	127	127	-	147	(128)	127	-	159,7	17	139,2	100(tors C-C)
9	2835	2834	73,3	3228	2846	2851	2861,6(**) 2856,0	3214,9	42	2840,0	100(C-H)asym
10	1732	1734	100	1996	1729	1719	1724,4	2024,9	100	1732,0	100(C=O) asym
11	1312	1311	4,6	1456	1321	1317	1315,8	1467,4	8	1312,1	79(O=C-H); 20(C-C-H)
12	339	339	-	370	326	340	-	370,6	25	331,5	77(O=C=C); 23(C-C-H)

(*) Intensităţi exprimate procentual faţă de banda cea mai intensă (1732 cm^{-1} în coloana 2)
(**) Două situri diferite ale aceluiaşi mod de vibraţie
(°) ν_{pond} = frecvenţe calculate ab initio şi ajustate ulterior cu ajutorul frecvenţelor experimentale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel. 17. **Frecvențele experimentale și calculate exprimate în numere de undă (cm^{-1}) ale glioxalului în conformația B**

Mod de vibrație	ν_{pond}°	ν_{exp} (φ gaz)	ν_{exp} (matr.Ar)	ν_{calc} ab initio	Int.IR Calc(*)	ν_{pond}°	Atribuire (%)
1	2834	-	2841	3185,9	90	2814,7	100(C-H) sym
2	1739	1746	1737	2050,9	100	1754,3	100(C=O) sym
3	1375	-	1368	1541,8	4	1375,6	76(O=C-H); 23(C-C-H)
4	891	827	817	944,3	14	811,3	100(C-C)
5	291	286	-	313,7	5	279,8	83(O=C-C); 15(C-C-H)
6	775	-	-	856,8	<1	747,3	100(out-of-plane H) asym
7	1066	1050	-	1211,6	0	1056,6	100(out-of-plane H)sym
8	89	91	-	117,2	0	102,2	100(torsion. C-C)
9	2809	-	-	3151,1	43	2783,8	100(C-H) asym
10	1752	-	1761	2058,9	41	1768,7	100(C=O) asym
11	1367	-	-	1529,4	2	1363,9	63(O=C-H); 35(C-C-H)
12	787	-	-	886,6	73	791,7	88(O=C-C); 9(C-C-H)

(*) Intensități exprimate procentual față de banda cea mai intensă (1746 cm^{-1} în coloana 3)
(°) ν_{pond} = frecvențe calculate ab initio și ajustate ulterior cu ajutorul frecvențelor experimentale

Analizați tabelul 15 care se referă la conformația A a glioxalului. Cum se deplasează benzile de absorbție active în IR în funcție de gazul matricial folosit? Poate fi legată această deplasare de dimensiunile relative ale golurilor caracteristice fiecărui tip de gaz matricial? Consultați tabelul 18.

Tabel 18. **Proprietățile fizice ale Ar și Xe în stare solidă**

Gaz	Constanta rețelei (Å)	$E_{coeziune}$ (kJ mol^{-1})	T_{sublim} (K)	Indice de refracție n
Ar	5.31	7.74	30±5	1.27
Xe	6.13	15.00	60±5	1.30

Analizați cu atenție Tabelele 15-17 (fără a neglija coloanele referitoare la intensitățile IR ale modurilor normale de vibrație, care prezintă de fapt activitatea sau inactivitatea în infraroșu a acestora). Identificați pe A și pe B.

(d) Variația teoretică (evaluate *ab initio*, baza D95**) a energiei potențiale relative în funcție de unghiul diedru O=C-C=O este prezentată în figura 74:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

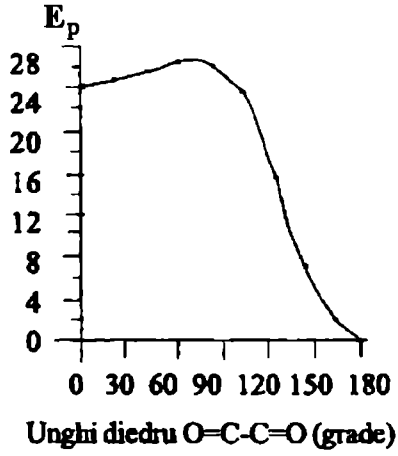


Fig. 74. Bariera energetică conformțională a glioxalului

Ținând seama de cele ce s-au menționat anterior asupra stabilității relative a conformațiilor glioxalului, indicați cu aproximație coordonatele (energie; unghi diedru) rotamerilor s-TRANS și s-CIS, precum și ale stării de tranziție.

Evaluați barierele de rotație s-TRANS → s-CIS și s-CIS → s-TRANS

(e) La iradierea în domeniul UV apropiat – vizibil ($\lambda > 230$ nm), glioxalul (G) izolat în matrice de Ar suferă o fotodisociere ireversibilă. Benzile în absorbanță ale (G) se diminuează, în timp ce alte benzi, identificate ca aparținând formaldehidei (F) și monoxidului de carbon (CO) apar și devin tot mai intense. Această fotoliză poate fi urmărită prin înregistrarea la diverși timpi a spectrului IR și reprezentarea absorbanțelor integrate ale tuturor compușilor identificați în funcție de timp (v. figura 75). Este astfel posibilă o analiză cinetică, menită să conducă la propunerea unui mecanism de reacție.

Examinați figura 75. Observați vreo curbă care ar putea aparține unui intermediar detectabil de fotodisociere? Argumentați pe scurt răspunsul.

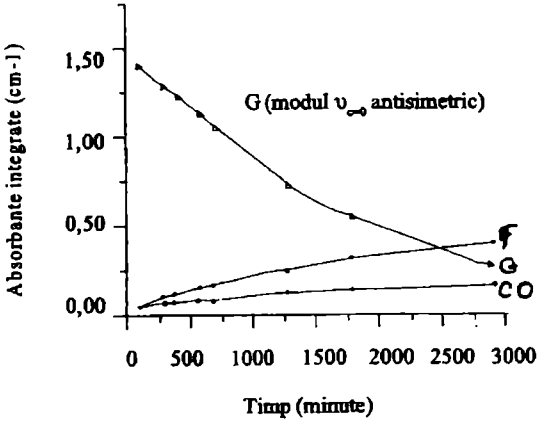


Fig.75 . Evoluția în timpul iradierii a absorbanțelor integrate ale modurilor de vibrație $\nu_{C=O}$ ale precursorului G și a produșilor de fotoliză (F), (CO)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În urma studierii figurii 76 alegeți varianta corectă a mecanismului global de fotodisociere

(a) $G \rightarrow F + CO \rightarrow H_2 + 2CO$

(b) $G \rightarrow F + CO$

Argumentați alegerea făcută .

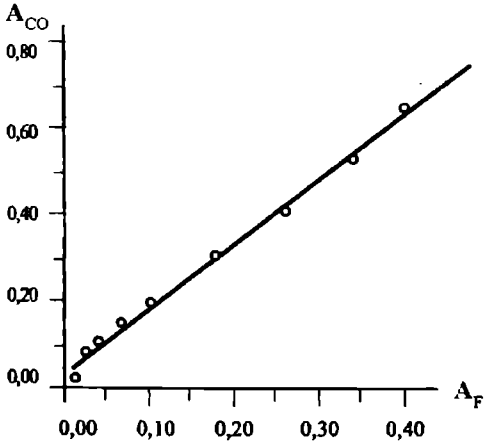


Fig. 76. Reprezentarea absorbanțelor integrate ale (CO) în funcție de cele corespunzătoare ale (F)

(f) S-a observat că fotodisocierea glioxalului se produce de circa 10 ori mai repede în matrice de Xe față de cea de Ar (v. tab. 18). Dați acestui fenomen o explicație legată de dimensiunile relative ale golurilor matriciale în care evoluează molecula supusă fotolizei.

Bibliografie utilizată

1. I. MINCU, *Date experimentale şi teoretice asupra spectrelor IR-TF ale unor compuşi α-dicarbonilici*; referat de doctorat nr. I (octombrie 1994).

2. I. MINCU, *Date de fotoliză şi termoliza unor compuşi α-dicarbonilici în matrice criogenică*; referat de doctorat nr. II (ianuarie 1994).

3. I. MINCU; A. ALLOUCHE; M. COSSU; J.P. AYCARD; J. POURCIN; *Spectrochim Acta* 51 A, (1995), 349.

4. I. MINCU, A. ALLOUCHE; M. COSSU; P. VERLAQUE; M. HILLEBRAND; J. P. AYCARD; J. POURCIN, *J. Phys. Chem.* (1996), 16045-16052..

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.2.8. Rezolvarea spectrelor de absorbţie

Consideraţii teoretice

Interpretarea unui spectru de absorbţie moleculară în domeniile ultraviolet, vizibil sau infraroşu, necesită cunoaşterea parametrilor specifici benzilor individuale din spectru. Determinarea acestor parametrii (poziţia maximului de absorbţie ν_{max}, coeficientul molar de extincţie ε_{max} şi semilărgimea benzii $\Delta\nu_{1/2}$) nu poate fi făcută direct din spectru, datorită suprapunerii benzilor de absorbţie din spectrul observat.

Indiferent de metoda matematică folosită în rezolvarea unui spectru, o primă problemă este aceea a funcţiei matematice analitice care redă forma reală a unei benzi de absorbţie.

În spectroscopia de infraroşu, factorul cel mai important care determină profilul real al benzilor de absorbţie în soluţie este lărgimea benzilor datorită ciocnirilor intermoleculare. Ca funcţie matematică pentru forma benzii se foloseşte de obicei funcţia **LORENTZ**:

$$E(\nu) = E_{max}\left[1+4\left(\frac{\nu-\nu_{max}}{\nu_{1/2}}\right)^2\right]^{-1} \qquad (1)$$

unde

$E(\nu)$ – extincţia sau coeficientul molar de extincţie corespunzător numărului de undă;

E_{max} – extincţia sau coeficientul molar de extincţie corespunzător maximului de absorbţie;

ν_{max} – numărul de undă corespunzător maximului de absorbţie;

$\nu_{1/2}$ - semilărgirea benzii definite ca lărgimea benzii la jumătate din înălţimea ei.

În spectroscopia de vizibil şi ultraviolet în soluţie, forma benzilor de absorbţie este influenţată de tranziţiile de rotaţie şi vibraţie şi de interacţia cu solventul. Funcţia matematică folosită de obicei este funcţia **GAUSS**:

$$E(\nu) = E_{max}\exp\left[-2{,}7726\left(\frac{\nu-\nu_{max}}{\nu_{1/2}}\right)\right]^2 \qquad (2)$$

Un alt factor este acela al denaturării formei benzii de către funcţia de răspuns a spectrofometrului folosit care include distorsionarea optică datorată largimii finite a fantei spectrale, precum şi denaturarea electronică cauzată de sistemul de înregistrare, efect care este de obicei predominant. Denaturarea datorată echipamentului electronic induce o uşoară asimetrie a profilului benzii,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dar acest efect poate fi considerat foarte mic pentru spectrofotometrele de performanţă.

Făcând abstracţie de acest efect un spectru de absorbţie poate fi dat într-oprimă aproximaţie de funcţia

$$E(\nu) = \sum_k E_k(\nu) \tag{3}$$

unde: $E_k(\nu)$ este dată de una din ecuaţiile (1) sau (2), însumarea făcându-se pentru toate benzile (k) care apar în spectru.

Pentru găsirea parametrilor care caracterizează benzile unui spectru se poate folosi *metoda celor mai mici pătrate* a lui Levenberg, care minimalizează simultan suma pătratelor abaterilor valorilor extincţiilor (calculate din date experimentale) şi suma pătratelor corecţiilor aduse parametrilor estimaţi. Parametrii estimati vor fi corectaţi în urma unui ciclu până la atingerea convergenţei dorite.

În această metodă se defineşte funcţia restului r_i la numărul de undă ν_i prin:

$$r_i(x_1, x_2, \ldots, x_m) = E(\nu_i)_{exp} - E(\nu_i)_{calc} \tag{4}$$

unde: $E(\nu_i)_{exp}$ şi $E(\nu_i)_{calc}$ sunt extincţiile experimentale, respective cele calculate prin relaţia (3) la numărul de undă ν_i (I luând valori de la numărul de puncte n din spectru), iar $x_1, x_2, \ldots, x_m$ sunt cei 3k parametri care definesc cele k benzi de absorbţie.

Corecţiile care se aduc parametrilor sunt definite ca:

$$\Delta = x_j - x_j \; j = 1,2,\ldots, m \tag{5}$$

unde x_j sunt parametrii de plecare sau cei obţinuţi într-o iteraţie anterioară.

Funcţia ce trebuie minimalizată este definită ca:

$$\varphi(x_1, x_2, \ldots, x_m) = w \sum_{i=1}^{n} p_j r_j^2 + \sum_{j=1}^{m} v_j \Delta x_j^2 \tag{6}$$

În funcţia (6) p_i (i = 1, 2, ..., n) şi v_j (j = 1, 2, ..., m) reprezintă factorii ponderali pozitivi care denotă importanţa resturilor, respectiv a corecţiilor care se aduc parametrilor, iar w este un factor ponderal care reflectă importanţa relativă a resturilor faţă de corecţii.

Pentru minimalizarea funcţiei (6) se introduce gradientul φ cu elementele g_i date de:

$$g_j = \frac{1}{2}(\delta \varphi \mid \delta x_i) = w \sum_{i=1}^{n} p_i (r_i / x_j) r_i + v_j \Delta x_j \tag{7}$$

Fără a pierde generalitatea se pot lua toate ponderile $v_j = 1$ şi ecuaţia (7) poate fi scrisă matricial

$$G = w R^T P_T + \Delta x \tag{8}$$

unde: G, r şi Δx sunt matrici coloană cu elemente $g_1, g_2, \ldots, g_m$; $r_1, r_2, \ldots, r_m$ şi respectiv $\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots, \Delta x_m$,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

R^T este transpusă matricei R de dimensiuni (n*m) cu elementele $R_{ij} = (\delta r_i / \delta x_j)$, iar P este o matrice pătrată diagonală a ponderilor p_i.

Resturile r_i sunt liniarizate prin dezvoltare în serie Taylor, oprind doar partea liniară din dezvoltare:

$$r_i = r_j^0 + \sum_{i=1}^{m} (\delta r_j / \delta x_j) \Delta x_j \qquad (9)$$

Relaţia (9) poate fi scrisă matricial:

$$r = r^0 + R.\ \Delta x \qquad (10)$$

Funcţiile (8) şi (10) conduc la ecuaţia matricială:

$$G = W R^T P r^0 + (W R^T P R + E)\ \Delta x \qquad (11)$$

unde E este matricea unitate.

Condiţia de minimalizare impune G = 0 şi ecuaţia (11) conduce la un sistem de ecuaţii:

$$(R^T P R + \sigma E)\ .\ \Delta x + R^T P r^0 = 0 \qquad (12)$$

unde $\sigma = (1/W)$

Prin rezolvarea sistemului (12) se găsesc corecţiile Δx_j.

Cu aceste corecţii se calculează noii parametrii şi funcţia resturilor; dacă precizia dorită nu a fost atinsă şi deci

$$\frac{\sum r_i^2 - \sum r_i^2}{\sum r_i^2} \cdot 100 > \text{o valoare dorită}$$

se reia calculul considerând ca parametrii de plecare noii parametrii.

Sarcina de lucru: Rezolvarea spectrului IR al soluţiilor de colestanol în cloroform, în regiunea vibraţiilor OH valenţiale.

Modul de lucru

1. Pentru studiul spectrelor IR ale **colestanolului** (Aldrich, p.a.) în **$CHCl_3$** s-a obţinut următoarea serie de soluţii 0,25; 0,2; 0,175; 0,142; 0,107; 0,08 (mol/dm^3).

2. S-au înregistrat spectrele utilizând un spectrometru SPECORD 75 IR, iar domeniul ales pentru analiza este cuprins între 3800-3200 cm^{-1} cu condiţiile de lucru menţionate pe spectrograme (295°K, l = 0.04 cm) (v. Fig. 77).

3. Pentru obţinerea spectrelor în format numeric necesar prelucrărilor ulterioare ale datelor spectrele au fost parcurse următoarele etape:

- spectrele au fost scanate cu un scanner BenQ 5000E USB Flatbed la rezoluţie 300 dpi şi culoare pe 24 bit;
- corectarea erorilor de rotaţie (~0,1°/A_4) datorate scanării a fost făcută cu programul pentru scanări şi prelucrări de imagini *WIDEimage 2.0*, produs de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Contex Scanning Technology. Au rezultat imagini în format bitmap de dimensiune aproximativă 25 MB;

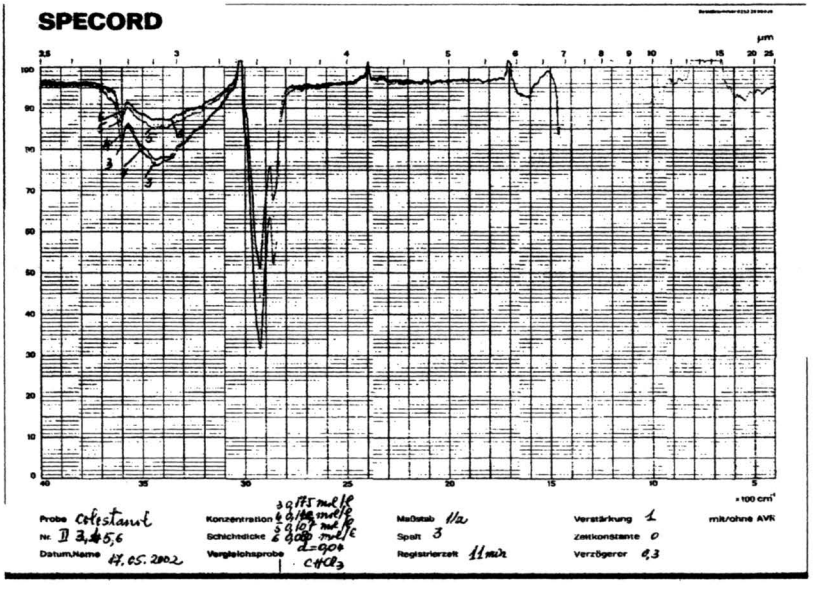


Figura 77. Spectru original scanat

- utilizând programul pentru digitizare de grafice (citire coordonate x, y de pe imagini, în raport cu sistemul de referință definit de utilizator) *GetData 2.04*, produs realizat de S. Fedorov, s-au citit de pe imaginea rezultată perechile de valori (transmitanță, frecvență de absorbție) corespunzătoare fiecărui spectru;

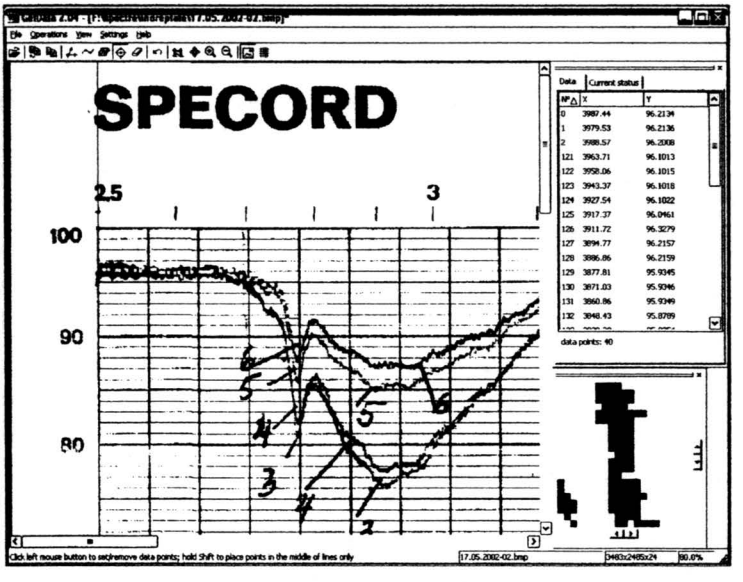


Fig. 78. Citirea punctelor în coordonate (x,y) de pe spectru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- punctele determinate au fost exportate în fişiere text şi recalculate pentru obţinerea valorilor absorbanţelor pentru fiecare punct, folosind *Microsoft Excel*;

...	
3509.73208458891000	0.10028043284549
3507.46399457999000	0.10337363332474
3471.28234989573000	0.11373497532897
3462.23969726986000	0.11532599255590
3461.10480348226000	0.11724478470486
3450.93234976762000	0.11884852051762
...	

- fişierele de date au fost importate în programul *PeakFit v4.11* pentru separarea picurilor caracteristice (v. Fig. 79)

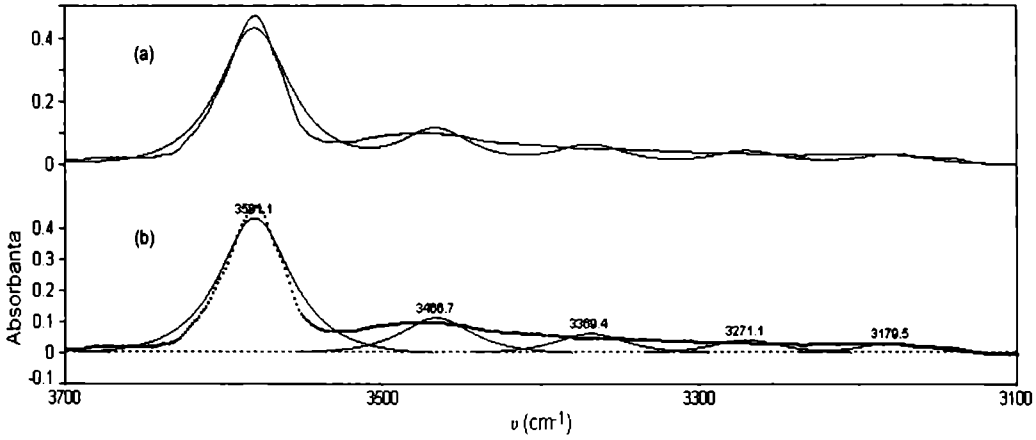


Fig. 79. Exemplu de spectru de deconvoluţie obţinut în programul PeakFit
(a) spectrul experimental în comparaţie cu spectrul fitat (rezultat din compunerea benzilor de deconvoluţie); (b) (____) benzi OH de deconvoluţie gaussiană (peak-uri);
(- - -) linie de bază: (.....) spectrul experimental

Au fost utilizate două metode pentru separarea peak-urilor: opţiunea *AutoFit Peaks I Residuals* descoperă picurile ascunse prin analiza reziduurilor, adică diferenţa dintre peak-urile identificate prin maximele locale şi datele netezite; opţiunea *AutoFit Peaks III Deconvolution* analizează datele prin deconvoluţie Gauss şi filtrare în domeniul frecvenţelor, identificând peak-urile ascunse. S-a constatat că prima metodă nu oferă o separare suficient de bună a peak-urilor. Ca urmare au fost luate în considerare rezultatele obţinute prin metoda a doua.

În continuare se dau spectrele IR pentru diversele soluţii de colestanol în $CHCl_3$ obţinute prin deconvoluţie gaussiană (v. Fig. 80-85).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

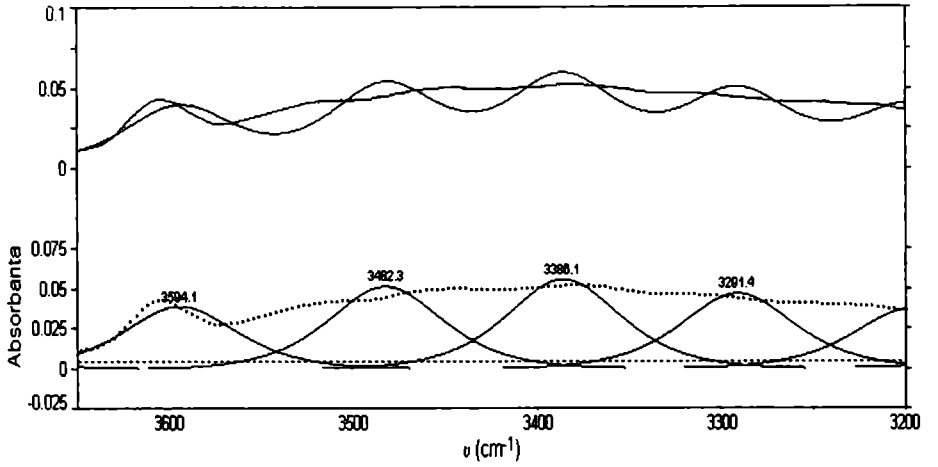


Fig. 80. Spectru IR pentru colestanol în $CHCl_3$ (concentrație 0,075 mol/l)

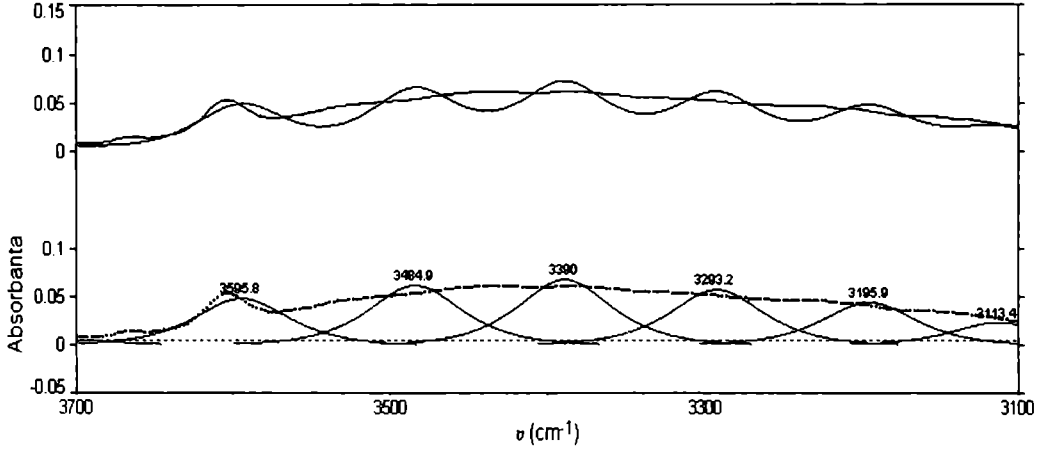


Fig. 81. Spectru IR pentru colestanol în $CHCl_3$ (concentrație 0,107 mol/l)

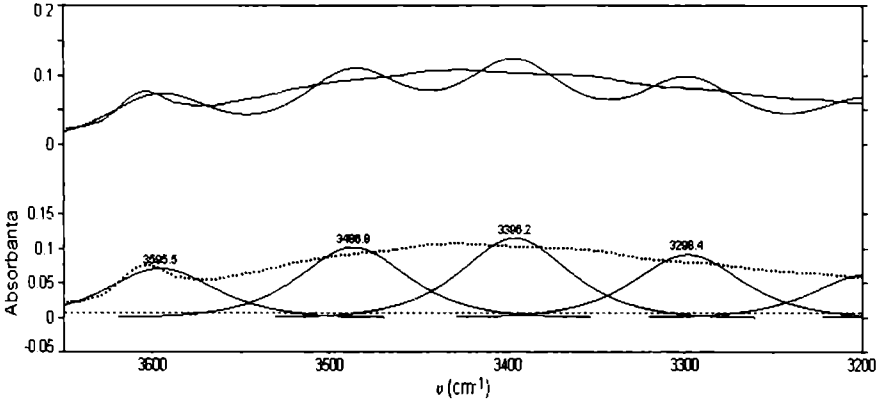


Fig. 82. Spectru IR pentru colestanol în $CHCl_3$ (concentrație 0,142 mol/l)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

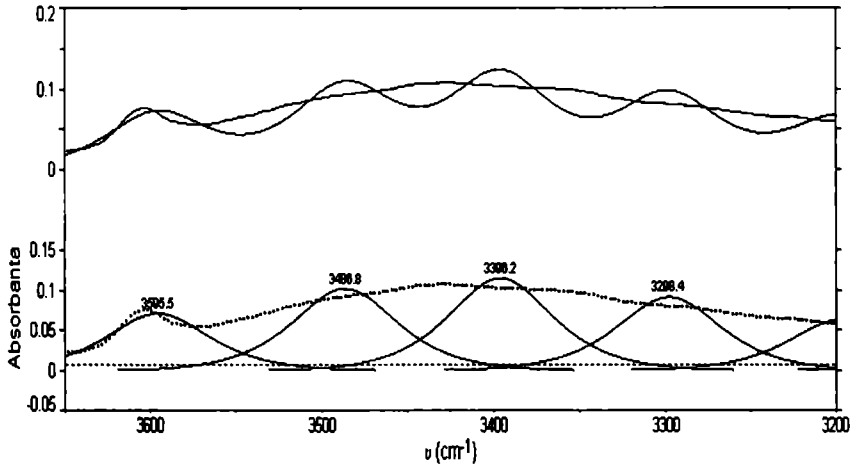


Fig. 83. Spectru IR pentru colestanol în $CHCl_3$ (concentrație 0,175 mol/l)

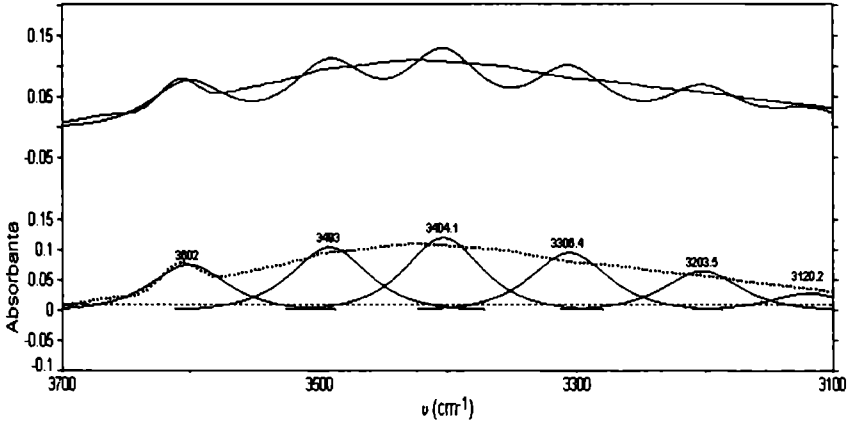


Fig.84. Spectru IR pentru colestanol în $CHCl_3$ (concentrație 0,2 mol/l)

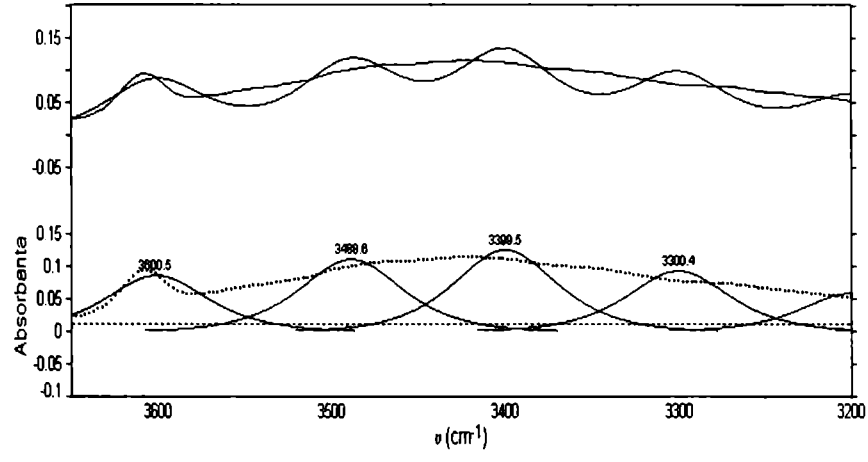


Fig. 85. Spectru IR pentru colestanol în $CHCl_3$ (concentrație 0,25 mol/l)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. Pe baza spectrelor de deconvoluție să se obțină tabelul centralizator al maximelor de absorbție și amplitudinilor acestora (absorbanțe) pentru cele 6 soluții de colestanol în $CHCl_3$ studiate la 295 °K și l = 0.04 mm.

4.2.9. Determinarea structurii moleculare (I)

Considerații teoretice

Asocierea diferitelor informații din spectrele de IR, UV, Viz cu datele analizei elementare, determinări de mase moleculare, de proprietăți fizice și chimice este indicată în stabilirea formulei structurale a unui produs de reacție.

Absorbția de energie în regiunea IR a spectrului duce la excitarea modurilor de vibrație ale unei molecule. Când legătura inclusă într-o vibrație valențială sau de deformare implică un singur atom sau un grup mic de atomi, lumgimea de undă a luminii absorbite este relativ independentă de natura restului moleculei.

Aceasta permite un mare număr de corelări bazate pe observația absorbției la o anumită λ și prezența unei anumite grupări funcționale în molecula. Aceste corelări sunt listate în tabelul A_1 din anexa II și sunt folosite în analiza structurală [10].

Energia absorbită în UV, V corespunde tranzițiilor electronilor de valență din starea fundamentală în stări electronice superioare, excitate. Totalitatea tranzițiilor se încadrează în 4 tipuri (v. fig. 86). Tranziția de cea mai înaltă energie corespunde promovării electronilor dintr-o orbitală σ liantă pe o orbitală σ^* antiliantă ($\sigma \rightarrow \sigma^*$). Acest tip de tranziție corespunde la $\lambda < 200$ nm și nu este observabilă lucrând cu spectrofometrele UV – VIS convenționale. O tranziție de energie, ceva mai scăzută, este cea corespunzătoare electronilor de nelegătură n ai oxigenului, sulfului sau halogenilor pe o orbită antiliantă u* ($n \rightarrow \sigma^*$) (v. fig. 86) cu λ corespunzătoare plasate între 180 și 260 nm.

Tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ în sisteme neconjugate sunt aparente la $\lambda < 200$ nm, iar în sisteme conjugate deasupra lui 200 nm. Poziția acestor maxime este corelată cu structura moleculei cum reiese din tabelul A_3 și corespunde unui coeficient de extincție ε de $\sim 10^4$.

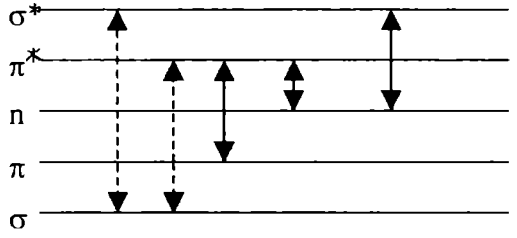


Fig. 86. Tranziții caracteristice în sisteme cu heteroatomi cu legături σ și π.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tranziția de energie minimă este n → π* cu λ_{max} >250 nm și intensitate relativă joasa 10-1. Dacă compusul nu are electroni n sau π el va fi transparent la 200 nm; compușii cu C, H, O vor fi transparenți la 210 nm și alchenele neconjugate vor manifesta doar un palier (capăt) de absorbție deasupra lui 200 nm [10].

Compușii cu legături duble conjugate vor arăta o absorbție intensă cu maxim deasupra 220 nm. Deducții mai detailate privind structura moleculară a substanțelor numai pe baza spectrului UV, Viz nu se pot face; corelațiile posibile sunt date în tab. A_2, A_3 din anexa II.

Sarcina de lucru

La distilarea lentă cu o coloană la 380°C a 1,5- hexadien 3-OH se formează cu un randament de 57% compusul X.

$$CH_2 = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH = CH_2 \rightarrow X$$

pentru care din analiza elementară și determinări de masă moleculară se stabilește formula $C_6H_{10}O$.

Proprietăți chimice: reduce reactivul Tollens; dă un test Schiff pozitiv și va forma 2,4 dinitrofenilhidrazonă; decolorează soluția apoasă de $KMnO_4$. Hidrogenarea catalitică (Pd sau C) are ca rezultat absorbția de 1,02 echivalenți de hidrogen și formarea unor substanțe y care duce la 2,4 dinitrofenilhidrazonă cu p.t. 104°C. Oxidarea lui X cu $KMnO_4$ în acetone dă acid glutaric. Compusul X are următoarele proprietăți spectrale:

Benzi de absorbție în IR la 3,25; 3,70; 5,76; 6,06; 7,04; 7,70;10,05 și 10,94μ

Spectrul UV: capăt de absorbție la 220-230 nm și un maxim de absorbție slab, difuz la 290 nm [10].

Să se deducă structura compusului X.

Mod de lucru

1. Se încearcă obținerea de indicații pe baza formulei moleculare folosind noțiunea de nesaturare echivalentă, adică nesaturarea globală produsă în molecula în prezența unor legături multiple (omogene sau heterogene), sau a unor cicluri, Pt: $C_aH_bO_cN_dX_e$

$$NE = \frac{(2a+2)-(b-d+e)}{2}$$

Se reamintește că:

- pentru valori NE = 0, 1, 2, 3 – corespund compuși alifatici cu structură ciclică sau liniară

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- pentru valori NE = 4, 5, 6 – corespund compuşi cu structură aromatică mononucleară

- pentru valori NE ≥ 7 – corespund compuşi cu structură aromatică polinucleară

2. Se obţin numerele de undă (şi intensităţile) benzilor din spectrul de IR al substanţei studiate şi se compară cu tabelul de corelare A_1 (v. Anexa II), făcând supoziţii asupra prezenţei anumitor grupări.

3. Se vor trage concluzii asupra spectrelor de UV ţinând cont de tabelele A_2, A_3.

4. În final, se coroborează indicaţiile din studiul proprietăţilor chimice cu cele spectrale propunând o formulă structurală pentru compusul X, motivând propunerea.

4.2.10. Studiul regularităţilor privind activitatea optică. Aplicaţii la aminoacizi

Sarcina de lucru

Scopul prezentării lucrării este verificarea cât mai multor regularităţi din cele descrise în capitolul 4.1.4 pentru o serie de trei aminoacizi: L-cysteina $HCl \cdot H_2O$, L-histidina $HCl \cdot H_2O$ şi L-tyr. Aceştia se încadrează în formula generală: $L\text{-}CR_1R_2R_3R_4$, unde R_1 = H, R_2 = COOH şi R_3 = $-NH_2$ sunt aceiaşi pentru cei trei aminoacizi, iar R_4, radicalul distinctiv este diferit.

Radicalul distinctiv este: $R_4 = CH_2 - SH$, în L-cys. $H_2O \cdot HCl$

$R_4 = CH_2 - C_3H_3N_2$, în L-his. $H_2O \cdot HCl$

$R_4 = CH_2 - C_6H_6OH$, în L-tyr.

În acest scop, se vor folosi date de activitate optică obţinute în studiul soluţiilor de concentraţii 8% L-cys în HCl 1n, 11% L-his în HCl 6n şi 5% L-tyr în HCl 1n la diferite temperaturi şi la 5 lungimi de undă, precum şi al unor amestecuri de puritate enantiomeră prestabilită în $L\text{-cys} \cdot HCl\ H_2O$ măsurate la 20°C (v. tab. 19-22).

Detalii asupra aparaturii şi tehnicii de lucru

Toate aceste date au fost obţinute la aparatul POLAMAT A a cărui schemă optică este dată în fig. 87 împreună cu succesiunea instrucţiunilor de lucru la aparat.

Ordinea de lucru

1 – Legarea aparatului la reţea: şalterul 34 în poziţia "1" – 5 min. încălzire

2 – Se pune şalterul 30 la cea mai mică λ, iar de la 35 se execută cea mai mare amplificare.

Pentru λ = 365,405, 436 poziţia heblului 56 la 0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru λ = 546 poziția heblului 56 în jos
3 – Se introduce scala de măsură dorită cu heblul 59
4 – Se fixează punctul de nul din butonul 31
5 - Se introduce tubul de măsură în aparat
6 – Se introduce tubul cu soluție și se citește valoarea lui α

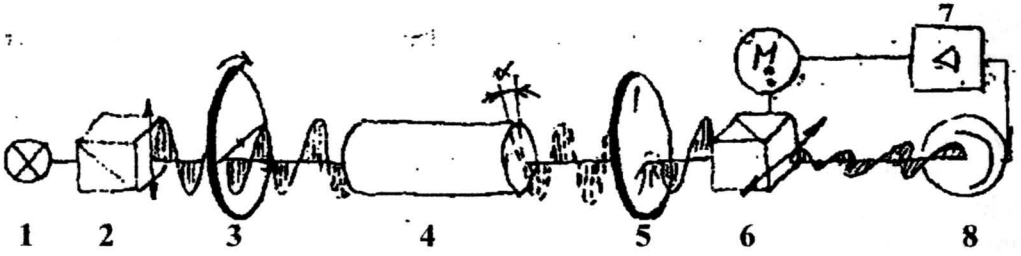
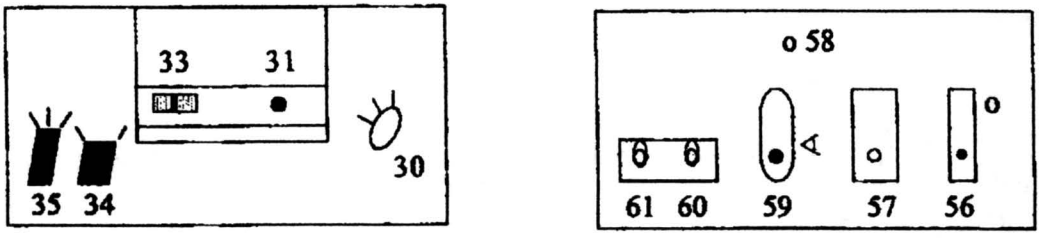


Fig. 87. 1– Sursa de lumină (lampa de Hg de înaltă presiune); 2 – Polarizator; 3 – Modulator; 4 – Analizor; 5 – Detector de radiație; 6 – Tubul de probă cu pat termostatat; 7 – Set filtre interferențiale care se introduce succesiv; 8 – Amplificator; M – Motorul analizorului.



a) panou frontal **b) panou dorsal**

Fig. 88. Punctele de măsură la POLAMAT A; 30 - λ; 31 – ajustare punct de nul; 33 – fereastră de proiecție; 34 – întrerupător (aus/ein); 35 – amplificare; 56 – poziție pentru sperrfilter 0, pentru λ 546 poziția în jos; 57 – stecker; 58 – cuva curgere; 59 – întrerupător scală (α, S); 60 – ieșire apa termostat; 61 – intrare apa termostat

Acest aparat este caracterizat prin precizia de citire a unghiului de rotație de 0,005°, viteza de stabilizare a markerului de 12°/s în domeniul de la -75 la +75. Aparatul este dotat cu un set de filtre interferențiale pentru λ = 365, 405, 436, 546, și 578 nm în condiții de termostare a spațiului cuvelor cu o precizie de 0,05°. Pentru intervalul de temperaturi 20-80°C a fost realizată termostatarea cuvei și a spațiului cuvei, lucrându-se cu două termostate. Calibrarea a fost realizată cu plăci normale de cuarț și corespunde următoarelor date:

Date calibrare

Temperatură °C	Valori obținute	Valori teoretice
20	10,29	10,29
25	10,30	10,32
30	10,31	10,34

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Spectrele UV au fost obținute la un spectrofometru UNICAM SP 8000 pentru domeniul de absorbanță între 0-1 la o grosime de strat de 10,02 mm și sunt date în fig. 89-91.

Mod de lucru

Se indică următoarea succesiune pentru îndeplinirea obiectivelor propuse:

1. În tabelele 19-22 sunt date valorile puterilor rotatorii pentru cei trei aminoacizi la diferite temperaturi și lungimi de undă. Să se facă reprezentarea variației $\alpha = f(\lambda)$ pe diagrame distincte, trecând în aceeași diagramă datele pentru un anume aminoacid pentru 4 temperaturi: 20,1°C, 50,2°C, 60,2°C, 80,3°C. Din graficele obținute să se tragă concluziile corespunzatoare privind caracterul DOR la L-cys, L-his, L-tyr (prescurtările denumirilor aminoacizilor – conform normelor IUPAC).

2. Să se observe temperaturile de inversie ale puterii rotatorii pentru setul de λ al filtrelor interferențiale în cazul L-tyr.

3. Pentru λ = 546, 578 nm la temperatura de 20,1°C, să se calculeze valorile corespunzătoare dispersiei optice $\Delta\alpha$ după relația (3), ale rotației molare $|\phi|^{20}_{\lambda_1}, |\phi|^{20}_{\lambda_2}$ după relația (9) (v. &4.1.4) la cei trei aminoacizi și să se comenteze variația mărimilor calculate, ținând cont de natura radicalului distinctiv R_4 la cei trei aminoacizi și de poziția benzilor de absorbție (v. fig. 89-91) din spectrele UV ale aminoacizilor.

4. Să se verifice relația (13) (v. &4.1.4) în seria celor trei aminoacizi calculând P_{Asim} și comparând valorile cu seriile $|\phi|$ obținute la punctul anterior.

5. S-au preparat prin cântărire și diluție la balon cotat 3 amestecuri de puritate enantiomeră de L-cys, conform relației (14) (v. &4.1.4), solventul folosit fiind HCl 1n, iar conc. 8%; p calc. 0,750 0,499 0,251.

Valorile corespunzătoare unghiului de rotație $|\alpha|_{am}$ la λ = 578 nm, 546 nm la 20°C pentru primele 2 amestecuri sunt pentru tubul polarimetric cu l = 0,5 dm:

	amestec I	amestec II
$\alpha_{am}578$	+ 0,195	+ 0,150
$\alpha_{am}546$	+ 0,225	+ 0,175

Pe baza următoarei relații de transformare, se va calcula $\alpha^{20^\circ}_{(D)\,am589}$ din datele disponibile pentru 578 și 546:

$$\alpha_D^{20} = \frac{\alpha_{578}}{1{,}3742 - 0{,}3742 \cdot \frac{\alpha_{578}}{\alpha_{546}}}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cu valorile obținute se va calcula puterea rotatorie α_D, admisă de farmacopee, conform relației (1) (v. &4.1.4) particularizate pentru fiecare amestec:

$$[\alpha_{am}]_D^{20} = \frac{\alpha_D^{20}}{1 \cdot c}$$

Tabel 19. **Variația puterii rotatorii [α] pentru L-cys·HCl·H_2O (I)**

Temp. °C	λ nm				
	578	546	436	406	366
20,1	+6,80	+8,05	+17,26	+23,10	+36,21
25,1	+6,56	+7,74	+16,73	+22,44	+35,27
30,3	+6,27	+7,46	+16,23	+21,78	+34,27
35,3	+6,12	+7,24	+15,82	+21,28	+33,58
40,1	+5,93	+7,08	+15,54	+20,97	+33,08
45,2	+5,80	+6,93	+15,17	+20,54	+32,52
50,2	+5,88	+6,74	+14,89	+20,16	+32,08
60,2	+5,43	+6,49	+14,42	+19,57	+31,15
70,1	+5,21	+6,24	+13,95	+19,04	+30,27
80,3	+4,99	+5,96	+13,45	+18,41	+29,34
85,0	+4,87	+5,87	+13,29	+18,16	+28,96

Tabel 20. **Variația puterii rotatorii [α] pentru L-his·HCl·H_2O (II)**

Temp. °C	λ(nm)				
	578	546	436	406	366
20,4	+9,54	+11,23	+22,84	+29,59	+44,70
25,3	+10,23	+11,98	+24,16	+31,16	+46,82
30,1	+10,87	+12,73	+25,41	+32,68	+48,79
35,3	+11,54	+13,55	+26,70	+34,27	+50,86
40,3	+12,14	+14,16	+28,86	+35,63	+52,63
45,4	+12,68	+14,79	+28,91	+36,86	+54,32
50,2	+13,20	+15,36	+29,84	+38,23	+56,09
60,2	+14,23	+16,50	+31,68	+40,38	+58,91
70,4	+15,09	+17,50	+33,36	+42,41	+61,50
80,3	+15,84	+18,34	+34,70	+44,00	+63,50
85,2	+16,14	+18,73	+35,36	+44,77	+64,68

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 21. **Variația puterii rotatorii [α] pentru L-tyr·HCl·H_2O (III)**

Temp. °C	λ(nm)				
	578	546	436	406	366
20,2	-11,9	-13,0	-16,0	-14,75	-7,10
25,3	-10,60	-11,45	-13,35	-11,50	-2,90
30,1	-9,25	-9,95	-10,75	-8,45	+1,25
35,1	-8,10	-8,60	-8,25	-5,45	+5,15
40,1	-6,85	-7,20	-6,20	-2,75	+8,55
45,1	-5,80	-6,05	-3,80	-0,05	+12,21
50,3	-4,75	-4,80	-1,80	+2,30	+15,05
60,2	-2,70	-2,60	+1,85	+6,65	+20,30
70,1	-0,95	-0,50	+5,35	+10,75	+25,60
80,2	+0,80	+1,45	+8,65	+14,75	+30,60
85,4	+1,55	+2,25	+10,00	+16,40	+32,7

Tabel 22. **Date de referință**

Substanță	$[\alpha_{abs}]_D^{20}$	**Δα/1° (între 15 - 35°C)**	**Condiții**
I	+6,3	-0,03	c = 8% in HCl 1n
II	+9,3	+0,14	c = 11% in HCl 6n
III	-11,8	+0,23	c = 5% in HCl 1n

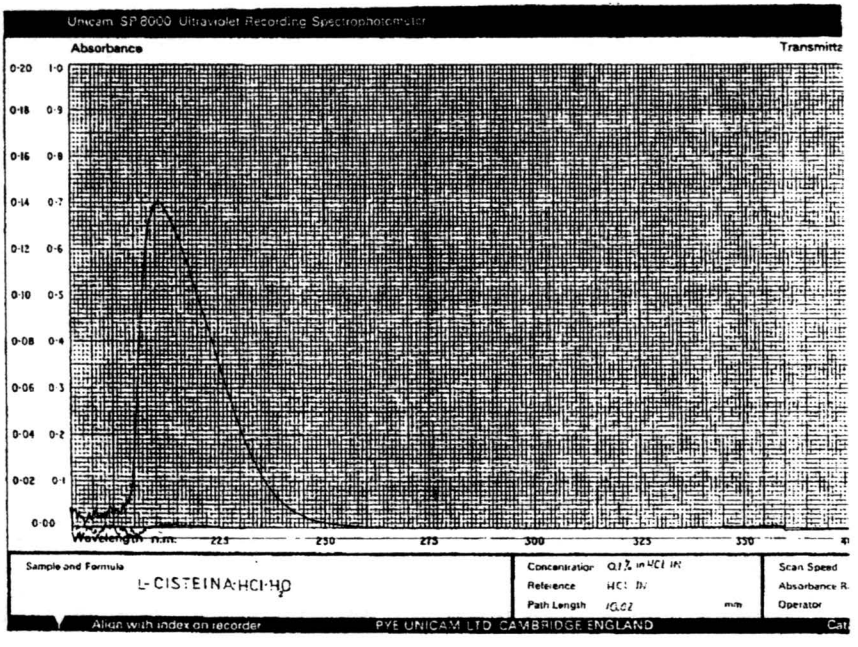


Fig. 89. Spectrul UV al cisteinei (Na clorhidrat)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

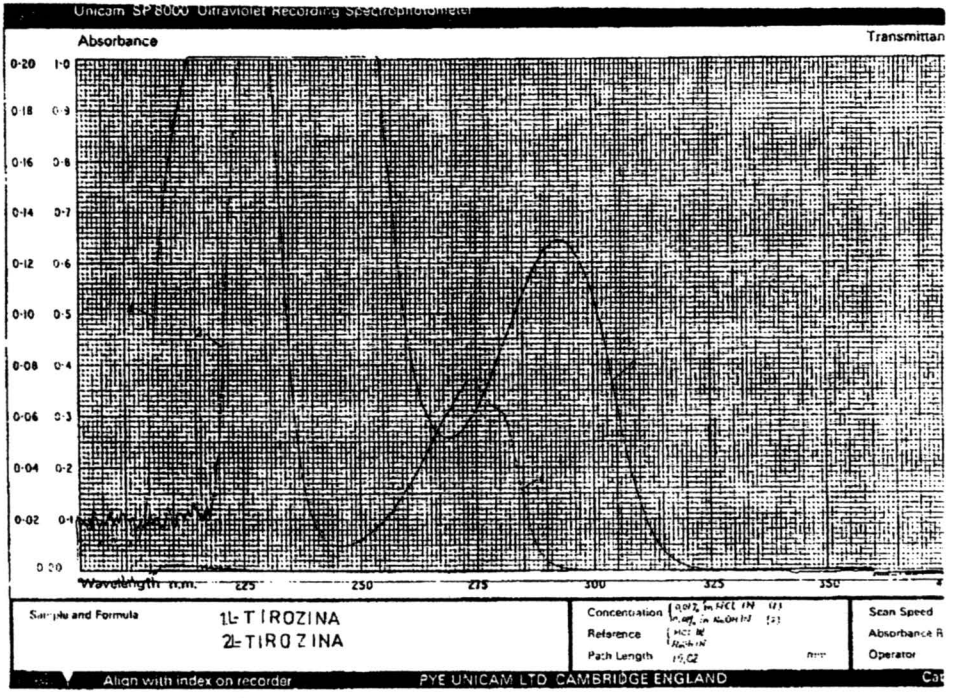


Fig. 90. Spectrul UV al tirozinei (Na clorhidrat)

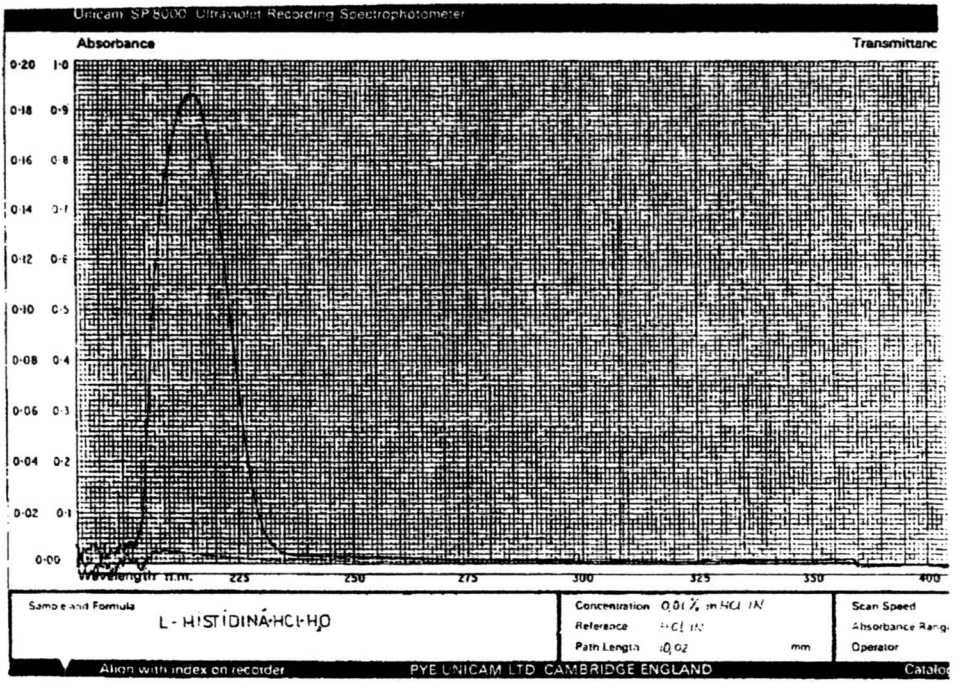


Fig. 91. Spectrul UV al L-histidinei (clorhidrat)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se ia valoarea corespunzătoare enantiomerului pur (I) $[\alpha_{abs}]_s$ (v. tab. 22) şi se obţin valorile corespunzătoare la p obs., puritatea enantiomeră observată. Diferenţele între p calc. – p obs. servesc pentru calculul erorii relative procentuale.

* Lucrarea în totalitate cuprinde sarcini pentru 2 şedinte de laborator.

Bibliografie utilizată

1. S.F. Mason Quarterly Reviews London 1963 v X nr. 1 p. 20-67
2. I. Gonzalo Fonradona Opt. Pura y Aplicada 1987 v 20, p. 13-20
3. Cristina Mandravel şi L. Anastasescu Rev. Roum. Chim. T 32, nr. 11, p. 1045-1050, 1967
4. Cristina Mandravel şi L. Ionescu Bul. IPB 1989
5. x x x Tables and Chorts of Aminoacids Ajinomoto Co., Part 4, p. 3-7, 1972
6. x x x Farmacopeea Romana, Ed. Medicala, ed. IX-a, Bucuresti, 1976, p. 759

4.2.11. Aplicarea unor metode teoretice pentru explicarea activităţii optice

Consideraţii teoretice

Dintre teoriile care încearcă să explice şi să regăsească activitatea optică a compuşilor cu un centru de asimetrie, de un mare grad de utilizare se bucură modelul BOYS [13]. Conform acestuia rotaţia optică este atribuită interacţiei mutuale dintre radicalii R_1, R_2, R_3, R_4 care formează compusul optic activ de forma: $CR_1R_2R_3R_4$. Cei patru radicali sunt imaginaţi în vârfurile unui tetraedru (corespunzător hibridizării sp^3 a C, sau compuşilor cu acelaşi tip de hibridizare ai N, P, As, Se, Te, Sn, Si) şi sunt legaţi prin forţe cvasielastice de C asimetric. Fiecărui radical I se atribuie un elipsoid de polarizabilitate caracterizat prin cele trei axe principale care se intersectează în unghiuri drepte (α_x, α_y, α_z). Polarizabilităţile medii ale radicalilor sunt deduse din refracţiile atomice tabelate.

Rotaţia specifică a unui compus cu un singur centru de simetrie se calculează după BOYS conform relaţiei:

$$[\alpha] = \frac{72900}{32\pi^2\lambda^2}\frac{N^{-3}}{M}(n^2+2)(n^2+5)R_{R_1}\cdot R_{R_2}\cdot R_{R_3}\cdot R_{R_4}\cdot I \qquad (1)$$

unde: M – masa moleculară
n – indice de refracţie
λ – lungimea de undă (în cm)
R_{R1}, R_{R2}, R_{R3}, R_{R4} –refracţiile radicalice
$N = N_A \cdot 2{,}638 \cdot 10^{-24} = 1{,}589$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$I = \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^{14}} \quad (2)$$

unde a, b, c, d – razele celor patru radicali evaluate din relații de tipul:

$$r_a = \left(\frac{3R_{R_i}}{4\pi N_A} \right)^{1/3} \quad (3)$$

Modelul BOYS reușește să redea doar ordinal de mărime și semnul rotației specifice [2], desemnând-o ca o funcție de produsul a trei tipuri de mărimi dependente de temperatură: indicele de refracție, funcția I de razele radicalilor, polarizabilitățile (refracțiile) acestora (v. tab. 23):

$$[\alpha] = f(n^4 I(r_a, r_b, r_c, r_d) R_{R1}, R_{R2}, R_{R3}, R_{R4})$$

Tabel 23. **Refracțiile atomice ale câtorva elemente pentru radiația D_{Na} (dupa F. Eisenlohr)**

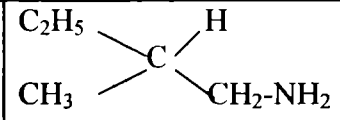
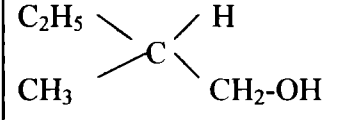
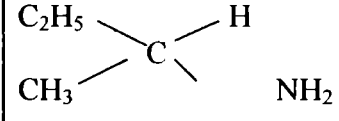
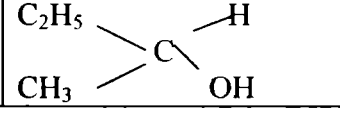
Carbon	2.418
Hidrogen	1.100
Oxigen carbonic	2.211
Oxigen hidroxilic	1.525
Oxigen (în eter)	1.643
Clor	5.967
Brom	8.865
Iod	13.900
Legătura etilenică	1.733
Legătura acetilenică	2.398
Azot (amine alifatice primare)	2.322
secundare	2.499
terțiare	2.840
Azot nitrilic	3.070
în imide C-N-O	3.776
în nitroarilen	7.300
în gruparea NO_2	12.110

De obicei se folosesc datele disponibile pentru 20°C și radiația D a sodiului din tabele de literatură. (λ_D = 589 nm).

Tabelul 24 conține valori ale rotației specifice calculate și observate experimental, precum și informații auxiliare pentru o serie de compuși optic-activi cu un singur centru de asimetrie și este luat din [5].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 24. **Rotația specifică a unor molecule**

Denumire compus	Formulă	ρ_{g/cm^3}	$[\alpha]_{calc}$ (grade)	$[\alpha]_{exp}$ (grade)	n
Amilamină		0,73839	3,6	5,86	1,412
Alcool amilic		0,8108	4,0	5,90	1,409
Butil amină sec.		0,724	7,4	7,44	1,395
Alcool butilic sec.		0,808	9,3	13,9	1,397

Sarcina de lucru

Scopul prezentei lucrări este:

1. Verificarea datelor cuprinse în tabelul 24 pentru $[\alpha]_{calc}$ (rotația specifică calculată după modelul BOYS) pe baza informațiilor selecționate din literatură și ordonarea lor logistică (Lungimea cuvei este 1 = 10 cm).

4.2.12. **Determinarea structurii moleculare** (II)

Considerații teoretice

Asocierea diferitelor informații din spectrele de IR, RMN cu datele analizei elementare, determinări de mase moleculare, de proprietăți fizice și chimice este indicată în stabilirea formulei structurale a unui produs de reacție.

Absorbția de energie în regiunea IR a spectrului duce la excitarea modurilor de vibrație ale unei molecule. Când legătura inclusă într-o vibrație valențială sau de deformare implică un singur atom sau un grup mic de atomi față de restul moleculei, lungimea de undă a luminii absorbite este relativ independentă de natura restului moleculei. Aceasta permite un mare număr de corelări, bazate pe absorbția la o anumită λ și prezența unei anumite grupări funcționale în moleculă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceste corelări sunt listate în A_1 (v. corelaţia absorbţie IR – structură) şi sunt folosite în analiza structurală.

În spectrul de rezonanţă magnetică nucleară (protonică) – ^1H RMN– intensitatea semnalului este aceeaşi pentru fiecare proton indiferent de înconjurarea moleculară, iar măsurarea ariei sub fiecare grup de semnale va da numărul relativ de protoni, de fiecare tip, din moleculă. Poziţia semnalului unui proton în raport cu cea a protonilor tetrametisilanului (substanţa standard în spectroscopia RMN), aşa numita deplasare chimică δ este determinată de înconjurarea chimică a protonului. Corelările valorilor δ ale deplasării chimice cu înconjurarea moleculară a protonului sunt date în tabelul A_4 (Deplasările chimice ale protonului) [10].

Multiplicitatea semnalului de rezonanţă este dată de cuplarea protonului cu nucleii magnetici vecini (exprimată prin valoarea constantei de cuplaj J(cps)).

Tabelul A_5 (v. Anexa II) prezintă corelaţiile între mărimea constantei de cuplaj între un proton şi nucleii magnetici vecini [10] şi factorii structurali şi geometrici.

Pe baza acestor doi parametrii δ şi J se poate face analiza structurală cu ajutorul spectrului RMN [10].

Sarcina de lucru

La trecerea eterului printr-un tub Tygon rămâne ca reziduu după evaporarea eterului netransformat, o substanţă lichidă, puţin volatilă, pentru care analiza elementară conduce la formula moleculară $C_{16}H_{22}O_4$. Spectrul RMN al compusului, solvit în Cl_4C este dat în fig. 92, iar spectrul IR al unui film din substanţa respectivă, în figura 93 [10].

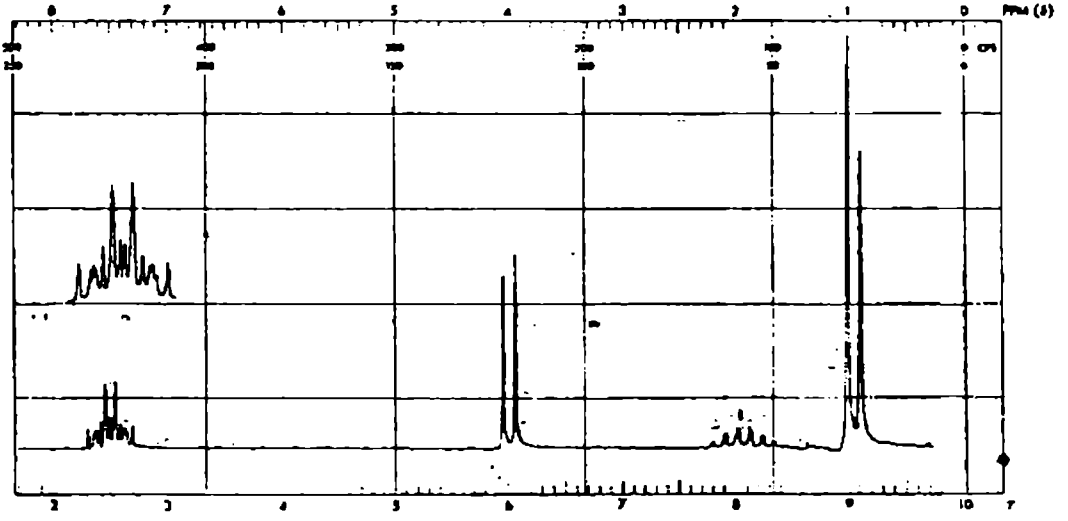


Fig. 92. Spectrul RMN al reziduului în CCl_4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

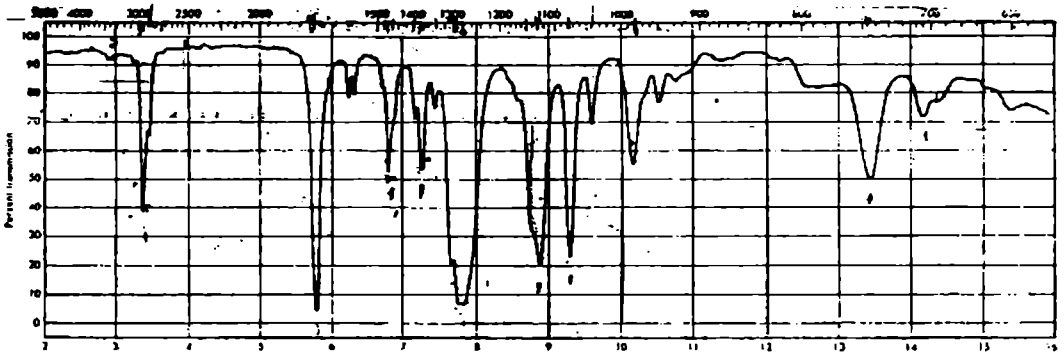


Fig. 93. Spectrul IR al reziduului, film lichid

Pe baza prelucrării spectrului RMN în raport cu $(CH_5)_4$ Si rezultă:

δ	nr. protoni
0,97	12
0,90	2
4,0	4
7,52	4

Să se afle structura reziduului

Mod de lucru

1. Se încearcă obținerea de indicații pe baza formulei moleculare folosind noțiunea de nesaturare echivalentă adică nesaturarea globală produsă în moleculă în prezența unor legături multiple (omogene sau heterogene), sau a unor cicluri:

$$Pt \quad C_aH_bO_cN_dX_e$$

$$NE = \frac{(2a+2)-(b-d+e)}{2}$$

Se reamintește că:

- pentru valori NE = 0,1, 2, 3 – corespund compuși alifatici cu structură ciclică sau liniară
- pentru valori NE = 4, 5, 6 – corespund compuși cu structură aromatică mononucleară
- pentru valori NE ≥ 7 – corespund compuși cu structură aromatică polinucleară

2. Se obțin numerele de undă (și intensitățile) benzilor din spectrul de IR al substanței studiate și se compară cu tabelul de corelare A_1 făcând supoziții asupra structurii pe baza utilizării tabelelor A_4 și A_5 din anexa II.

În final, se coroborează rezultatele analizei spectrale propunând o formulă structurală, motivând propunerea.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. METODE DE STUDIU STRUCTURAL BAZATE PE FENOMENELE DE DIFRACȚIE

Între materie şi diversele tipuri de radiaţii (raze X, electroni, neutroni) există interacţii care sunt însoţite de schimburi de energie în care are loc numai o împraştiere a radiaţiei. Radiaţiile împraştiate de molecule dau naştere la *fenomene de difracţie*. Din studiul fenomenelor de difracţie se pot determina parametrii structurali geometrici (distanţe interatomice, unghiuri de valenţă) caracteristici moleculelor sau ionilor moleculari complecşi.

5.1. Difracţia razelor X

S-a dezvoltat din 1912 când Laue a iniţiat experienţa crucială descrisă şi în /5,9/. Figura de difracţie obţinută pe placă fotografică în această experienţă era specifică cristalului care a servit ca mediu de difracţie: $CuSO_4 \cdot 7\ H_2O$. Analiza densităţii de înnegrire a petelor din figura de interferenţă (obţinută experimental) prin mijloacele opticii ondulatorii a permis descrierea structurii cristalului utilizat ca mediu de difracţie. Pentru interpretarea reflecţiei la planele reticulare ale cristalului Bragg extrapolează la cristale studiul reflexiei în cazul lamelor plan-paralele ţinând cont de relaţia:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

unde n – ordinul reflexiei

d – distanţa între planele reticulare vecine

λ – lungimea de undă a radiaţiei

θ – unghiul de reflecţie al razelor X

Deoarece $\sin\theta \leq 1$ pentru producerea reflecţiei selective $\lambda \leq 2d$. Razele X au într-adevăr lungimi de undă comparabile cu distanţa interplană, cu distanţele interatomice în cristale.

Ţinând cont şi de elementele definitorii ale celor 7 sisteme cristalografice (v. tab. 25) s-a observat că pentru sistemele cristalografice de simetrie mare, cu axe ortogonale (cubic, tetragonal, ortorombic) distanţa d_{hkl} între planele adiacente dintr-un set de plane-paralele (concretizată prin indicii Miller h, k, 1) este dată de relaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{1}{c}\right)^2}}$$

unde: a, b, c sunt dimensiunile celulei elementare

Tabel 25. **Elemente definitorii ale sistemelor cristalografice**

Nr. crt.	Sistem cristalografic	Elemente cristalografice
1.	Cubic	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ a:b:c = 1:1:1
2.	Tetragonal (pătratic)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; a:b:c = 1:1:y
3.	Ortorombic (rombic)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; a:b:c = x:1:y
4.	Monoclinic	$\alpha + \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$; a:b:c = x:1:y
5.	Triclinic (amortic)	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$; a:b:c = x:1:y
6.	Hexagonal	Trei axe paralele egale, cu < dintre ele de 120° a 4-a axa perpendiculară $a_1:a_2:a_3$:b = 1:1:1:x
7.	Romboedric	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$; a:b:c = 1:1:1

$$V = abc\,(\,1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma\,)^{1/2}$$

Difracția razelor X se produce de fapt pe electronii atomilor şi astfel puterea refractantă a unui plan reticular depinde de densitatea reticulară şi, în final, de numărul de electroni din atomii aflați în planul respectiv. Rețeaua cristalină poate fi asimilată cu o distribuție electronică tridimensională, densitatea de electroni fiind o funcție periodică în toate direcțiile, descriptibilă cu ajutorul descompunerii în serii Fourier. Există relații între coeficienții Fourier şi intensitatea razelor reflectate de diferite plane reticulare, notate prin indicii Miller (hkl). Corelarea necesită un volum mare de calcule, executate în computerul atasat la difractometru, până când intensitățile calculate prin încercări succesive coincid cu cele determinate experimental. Din diagramele de densitate electronică proiectate pe două fețe diferite ale celulei elementare se poate deduce structura spațială a moleculei; distanțele interatomice (distanțe între centrele de greutate ale învelişurilor electronice); unghiurile dintre valențe. Poziția protonului nu se poate preciza direct în astfel de hărți pentru că protonul este lipsit de înveliş electronic .

Metoda difracției razelor X a fost aplicată cu succes în studiul structurii moleculelor mari, de exemplu în studiul structurii terțiare a proteinelor.

Reluăm pentru ilustrare două exemple din /5/.

Sării acide de potasiu a acidului p-hidroxibenzoic i se atribuie formula $KH(C_7H_5O_3)_2$ cu M = 314,3. Această substanță cristalizează în sistemul monoclinic şi s-au determinat a = 16,4 Å; b = 3,82 Å şi c = 11,3 Å; ß= 92,5° iar V

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

= 700 Å^3, ρ = 1,55 g/cm^3. Aplicând identitatea N_A ρ V = nM se obține N_A ρ V = 660. Deci, cristalul conține 2 molecule. Dar 2 x 314,3 < 660. Se ajunge la concluzia că sarea respectivă este hidratată cu un mol H_2O. Pentru formula $KH(C_7H_5O_3)_2 \cdot H_2O$ (diferența între 660 și 664 este nesemnificativă) se obține un rezultat de încredere.

În cazul acidului stearic pe baza datelor: a = 9,5 Å, b = 4,9 Å, c = 51 Å se poate concluziona că moleculele de acid sunt orientate de-a lungul direcției c formând dimeri, legați prin punți de hidrogen între grupele carboxilice.

5.2. Difracția electronilor

Difractia electronilor este, de asemeni, utilizată pentru descrierea aranjamentului atomilor în molecule. Față de difracția razelor X apar următoarele avantaje: fascicolele de electroni pot fi obținute la intensități mari (se scurtează timpul de expunere al materialelor fotografice), cu lungimi de undă convenabil variate prin baleierea potențialului de accelerare ,ΔV.
(ΔV trebuie sa fie > 50 · z^2 volți-unde z este numarul de ordine in sistemul periodic).

Razele de electroni sunt mult mai puternic absorbite în sistemul de lucru, ceea ce necesită lucrul în vid înaintat, în studiul substanțelor nevolatile și limitează aplicabilitatea acestei metode doar la studiul structurii filmelor subțiri. În studiul gazelor se ține seama de faptul că particulele la care are loc difracția au un potențial care se comportă față de fasciculul de electroni asemeni unui obstacol. Se determină amplitudinea fascicolului difractat, respectiv intensitatea I_S sub un anumit unghi, ajungând pentru moleculele poliatomice la relații de tipul:

$$\frac{J_s}{J_0} = \frac{64\pi^4 m^2 e^4}{R^2 h^4 \mu'^4} \sum_{d,k} (Z_j - f_j)(Z_k - f_k) \frac{\sin \mu' r_j k}{\mu' r_j k}$$

unde R – distanța față de centrul de difracție

$$\mu' = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2} = 4\pi \frac{mv}{h} \sin\frac{\theta}{2}$$

Factorul atomic este dat în final de relația: $f_{jk} = 4\pi \int_0^\infty \rho r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dv$

unde $\mu = \frac{4\pi \sin\frac{\theta}{2}}{\lambda}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reiese că factorii atomici ai diferitelor elemente depind de funcţia $\sin\frac{\theta}{2}/\lambda$. De obicei, curbele experimentale reprezintă o funcţie de parametrul μ'.

Pentru ilustrare se reia din [5] analiza moleculei de aldehidă formică realizată în 1939 de Stevenson, Lu Valle şi Schömaker. Aceştia lucrând cu un jet de vapori de CH_2O şi la presiune joasă au obţinut curba din figura 94 care prezintă 5 maxime şi 5 minime pentru $3,5 < \mu' > 27,5$ Å.

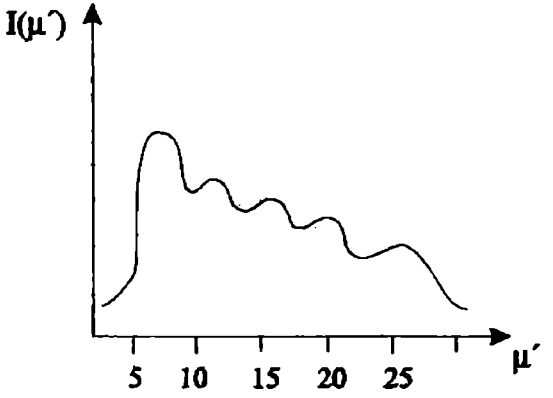


Fig. 94. Spectrul de difracţie al electronilor la CH_2O [5].

În cazul acestei molecule numărul parametrilor de determinat este: $3n - 6 = 3.4 - 6 = 6$. Dar pe baza consideraţiilor de simetrie, molecula aparţinând grupului C_{2v}, pentru descrierea ei sunt necesari doar trei parametri: lungimea legăturilor C-O, C-H şi unghiul H-C-H.

Pentru verificarea curbei experimentale $I = f(\mu')$ s-a calculat curba de difracţie pentru o moleculă biatomică cu $d_{C-O} = 1,20$ Å. Au apărut 5 maxime pentru valori ale lui μ' concordante cu cele observate. Luând în considerare valorile celor două momente de inerţie deduse din spectrul de rotaţie, structura moleculei de formă aldechidă a fost rezolvată obţinând pentru $d_{C-H} = 1,09$ Å şi pentru unghiul H-C-H valoarea de 120° în concordanţă cu hibridizarea sp^2 a atomului de carbon. În etapa finală a *metodei încercărilor succesive* cei trei parametri sunt introduşi în ecuaţia intensităţii pentru molecule poliatomice pentru a calcula curba de difracţie experimentală.

În analiza moleculei de CCl_4 prin aceeaşi metodă se face iniţial o simplificare drastică [5]. În loc de 9(= 3n – 6) parametri (4 distanţe C-Cl şi 5 unghiuri Cl-C-Cl) ţinând cont de configuraţia tetraedrică a moleculei se poate folosi un singur parametru d_{C-Cl} sau $d_{Cl..Cl}$ $(= \sqrt{\frac{8}{3}}\, d_{C-Cl})$. Luând $d_{C-Cl} = 1,76$ Å, rezultă $d_{Cl-Cl} = 2,876$ Å. Introducând această valoare în relaţia J_s/J_0 se obţine o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

curbă cu minime şi maxime în bună concordanţă cu cea obţinută experimental, ceea ce confirmă modelul tetraedric al moleculei şi lungimea legăturii C-Cl, aleasă ca parametru experimental.

5.3. Difracţia neutronilor

Difracţia neutronilor a fost sugerată şi experimentată pentru studiul cristalelor în 1936, însă costul utilizării fascicolelor de neutroni provenite de la reactoarele nucleare este şi astăzi limitativ pentru răspândirea metodei. Monocromatizarea neutronilor se face prin reflexia pe un monocristal. Detectarea neutronilor difuzaţi se face cu ajutorul contoarelor de neutroni.

Difracţia neutronilor are loc după legi total diferite de cele ale fotonilor X şi ale electronilor. Ea are două aspecte: *difracţia nucleară* şi *difracţia magnetică.* În cazul difracţiei nucleare factorul atomic de împrăştiere nu variază sensibil cu Z şi masa nucleului şi nu depinde de unghiul Bragg. Aceasta duce la concluzia că nu există restricţii privind natura compuşilor accesibili studiului difracţiei cu neutroni, putându-se determina poziţia atomilor de H din moleculă şi, în general, a elementelor uşoare. Metoda difracţiei neutronilor completează deci rezultatele furnizate de difracţia razelor X. Difracţia magnetică este cauzată de interacţiunea între momentul magnetic al neutronului şi cel al particulelor din nodurile retelei cristaline şi devine semnificativă în cazul substanţelor fero, feri şi antiferomagnetice.

5.4. Importanţa metodelor de difracţie pentru caracterizarea configuraţiei geometrice a moleculelor

Dezvoltarea metodelor de difracţie a permis stabilirea structurii spaţiale a moleculelor, aranjamentul atomilor din moleculă, determinarea distanţelor interatomice şi unghiurilor de valenţă, atât pentru molecule simple, cât şi pentru macromolecule.

Generalizând rezultatele se evidenţiază că lungimea legăturii depinde numai de parametrii de legătură şi tipul de legatură. Dacă atomii sunt legaţi prin legături σ lungimea legăturii este suma unor contribuţii din partea ambilor atomi, contribuţii numite *raze covalente.*

Razele covalente sunt mărimi tabelate în [2,5]. Lungimea legăturii este afectată şi de tipul hibridizării partenerilor de legătură. Astfel, odată cu creşterea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

contribuției S în cazul legăturii C-H în moleculele de etan (h_{sp^3} pentru carbon) etenă (h_{sp^2} pentru C) acetilenă (h_{sp} pentru C) lungimea legăturii respective descreşte în aceeaşi serie: 1,094 Å, 1,079 Å, 1,054 Å.

Aditivitatea razelor covalente se respectă numai dacă se formează numai legături pur covalente. Dacă atomii se deosebesc mult ca electronegativitate, legătura capătă un pronunțat caracter ionic şi lungimea ei scade. De exemplu în combinațiile MeX_3 r(Me – X) verifică relația empirică a lui Schömaker şi Stevenson [5]:

$$r(Me - X) = rMe + rX - C(\chi Me - \chi X)$$

unde: rMe, rX – sunt razele covalente

χMe, χX – electronegativitatea aromilor Me şi X (-halogen)

C – parametru empiric cu valoarea 0,08 Å pentru legatura Me-F şi respectiv 0,04 Å pentru celelalte legături Me-X.

Această relație se utilizează pentru determinarea electronegativității unui atom din date structurale.

Razele covalente semnifică deci *distanțele minime la care se pot apropia învelişurile electronice ale atomilor în condițiile formării legăturilor covalente.*

Pentru a obține o imagine mai clară despre molecule este necesar cunoaşterea distanței până la care se poate apropia o moleculă de nucleul unui atom angajat în legături chimice în cadrul altei molecule. Şi acest gen de informații poate fi obținut prin metode de difracție. De exemplu, din date reontgenografice rezultă toate distanțele interatomice din rețeaua studiată, indiferent că atomii sunt legați covalent, sau nelegați, între ei acționând doar forțe van der Waals. Presupunând şi în această ultimă situație respectarea aditivității pot fi obținute *contribuțiile fiecărui atom la distanțele interatomice pentru atomi nelegați* – numite *raze van der Waals.*

Razele van der Waals sunt cu aproximativ 0,8 Å mai mari decât razele covalente (v. tab. 26).

Tabel 26. **Raze covalente şi raze van der Waals pentru o serie de atomi [3,5]**

	Raza covalentă (Å)	**Raza Van der Waals(Å)**
H	0,31	1,2
C	0,77	
N	0,70	1,5
O	0,66	1,4
S	1,04	1,85
F	0,64	1,35
Cl	0,99	1,80

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Regularităţi asemănătoare celor amintite în cazul datelor privind distanţele interatomice au fost obţinute din studiul metodelor de difracţie şi pentru unghiurile de valenţă. Astfel unghiurile de valenţă X-Me-X din combinaţiile MeX_3 cresc de la F → I şi descresc de la N → Sb. Unghiul X-Me-X are valoarea maximă în combinaţia NCl_3 şi minimă la SbF_3 [5].

Formarea compuşilor OPX_3 şi SPX_3 este însoţită de scurtarea legăturii P-X (cu peste 0,07Å – mai puţin decât suma razelor covalente) şi creşterea unghiului X-P-X. Atomul de oxigen produce efecte mai mari decât cel de sulf [5, 16-18].

Pe baza razelor covalente, a celor van der Waals, precum şi a valorii unghiurilor de valenţă se confecţionează modele geometrice ale moleculelor în care atomii componenţi se figurează prin calote sferice.

În prezent, băncile de date ale reţelelor de calculatoare stochează imaginile unor modele care pot fi utile pentru înţelegerea unor particularităţi structurale şi chiar pentru aprofundarea problemelor de reactivitate chimică. Aceste "modele" pot furniza informaţii în special despre impedimentele sferice, cauzate de dimensiunile sferelor van der Waals. Majoritatea moleculelor nu au o structură spaţială rigidă existând posibilitatea de rotaţie internă a unor grupe în jurul legăturilor, fapt ce conduce la relaţii $E_t - \theta$ (unghiul de torsiune). Această rotaţie internă este însă dependentă de temperatură. La temperaturi joase moleculele adoptă conformaţiile cele mai stabile, separate prin bariere de potenţial de conformaţiile de energie ridicată (acestea vor fi excitate doar la creşterea temperaturii). Determinările de difracţie dau informaţii despre conformaţiile stabile, existenţa celorlalte a fost dedusă prin calcul, sau cu ajutorul metodelor spectroscopice [19-22].

De exemplu, bariera de energie între conformaţia eclipsată (de energie mai înaltă) şi conformaţia intercalată (de energie joasă, sesizabilă în experienţele de difracţie a neutronilor) este 0,125 eV (= 2,9 kcal/mol sau 0,54 J/mol) la C_2H_6 [21].

5.5. Lucrare practica : Determinarea caracteristicii roentgenografice pentru o substanţă organică

Consideraţii generale

Metodele roentgenografice permit obţinerea unor informaţii despre corpurile cristaline. Principiul fundamental pe care s-a bazat analiza cristalelor ionice a fost cel al *compactităţii maxime*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul substanţelor organice al căror studiu a început după 1940 s-a considerat că principiul împachetării şi al compactităţii maxime este de asemeni aplicabil [16].

Din studiul acestor substanţe s-a stabilit că:

1. Există constante aplicabile pentru toate moleculele (razele intermoleculare ale atomilor substanţelor organice)

2. Toate moleculele în cristal se ating unele de altele.

3. Moleculele în cristal se dispun astfel ca volumul cavităţilor să fie minim apărând cea mai densă aranjare

4. Cristalele organice sunt sisteme de straturi împachetate cel mai compact. Moleculele în aceste straturi au cifre de coordinaţie 6. Pentru împachetarea tridimensională apare numărul de coordinaţie 12 (în cazuri rare 10, 14) [16-18].

Aceste propoziţii fundamentale stau la baza analizei roentgeno-structurale cu ajutorul căreia s-a stabilit că în toate combinaţiile alifatice atomii de carbon se dispun într-un lanţ, în zig-zag cu distanţele date în tab. 27 şi cu păstrarea unghiului de 109,5°.

Tabel 27. **Distanţe interatomice în moleculele unor clase de combinaţii organice**

Combinaţia	Tipul de legatură	Lungimea legăturilorîn Å
Combinaţii saturate	C-C	1,59
	C-H	1,09
Combinaţii nesaturate	C=C	1,34
Combinaţii aromatice	C=C	1,41
Sulfuri	C-S	1,82
Eteri	C-O	1,42
Aldehide, cetone	C=O	1,20

Moleculele în cristal sunt implicate în vibraţii termice. Pentru structurile aromatice este caracteristică forma plană a moleculei şi distanţe intermediare. Combinaţiile cu heteroatomi se încadrează după caz, în cele două categorii.

Legătura de H, posibilă în prezenţa atomilor cu electronegativităţi mari: F, O, N provoacă micşorarea distanţelor între atomii indicaţi şi grupa HCH. Legatura de H intermoleculară duce la formarea unor molecule gigant care cuprind o mare parte din cristal.

În cazul alcoolilor se formează, de exemplu, două reţele bidimensionale infinite şi la scăderea temperaturii, pentru alcoolii cu număr mic de atomi se trece într-o structură sticloasă. În majoritate compuşiir heteroorganici formează pulberi microcristaline. În acest caz, ca metodă de analiză structurală roentgenografică, se utilizează metoda Debye-Scherer. În acest caz, cristalul este folosit ca o reţea naturală de difracţie. Pe o placă policristalină, conţinând 10^7 cristale mici, se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dirijează fascicolul monocromatic de raze X. Printre cristalele dispuse haotic totddeauna se găsesc câteva care dau aceleaşi unghiuri de reflecţie θ. Captarea razelor X difuzate într-o suprafaţă conică de 4θ se face pe film roentgen (roentgenograma) sau cu ajutorul contorului Geiger (difractogramă).

Fie: θ – unghiurile de reflexie (v. Anexa II A_{10})
λ – lungimea de undă
d – distanţa între planurile reflectante
n – ordinul de reflecţie

Se respectă relaţia deja amintită a lui Bragg unde n = 1, 2, 3, ...

Datele experimentale sunt unghiurile de reflecţie θ şi intensităţile relative ale liniilor (adică raportul intensităţii I' a liniei date la intensitatea I_{max} a liniei de intensitate maximă $I = \frac{I'}{I_{max}}$).

Valorile calculate ale distanţei între planurile d/n şi ale lui I permit să obţinem o serie de informaţii importante despre substanţa studiată. În studiul substanţelor cu cristale de simetrie înaltă (de ex. sist. cubic), metoda Debye – Scherer permite determinarea parametrilor a, b, c şi tipul reţelei Bravais, adică o analiză structurală completă.

Metoda Debye–Scherer se utilizează în analiza de faţă pentru identificarea substanţelor deoarece roentgenograma reprezintă o caracteristică specifică a fazei cristaline date. Mărimile distanţelor dintre planuri pot fi măsurate cu precizie înaltă şi reprezintă un mod eficient de definire a substanţei studiate. Metoda Debye – Scherer permite distingerea între structura amorfă sau cristalină a probei [17].

Sarcina de lucru

În această lucrare, pe baza difractogramei date pentru β-naftilamină, se obţine caracteristica roentgenografică a substanţei studiate. Se vor corela noţiunile din partea teoretică a referatului cu cele ce urmează privind prelucrarea difractogramei.

Modul de lucru

1. Probele pentru studiul roentgenografic s-au pregătit în modul următor: Substanţa s-a mojarat în mojar de agat până ce mărimea particulelor ajunge la câţiva microni şi s-a transferat pe o placă de sticlă plană având grijă că în cursul operaţiei de mojarare (măcinare) să nu apară topirea deoarece după solidificare pot apărea alte modificaţii cristaline. Alegerea suportului de sticlă se bazează pe faptul că sticla este amorfă, cu un fond semnificativ de împraştiere a razelor roentgen numai în domeniul unghiurilor mici ($2\theta \leq 1$). Apoi pulberea se supune

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

la o presiune de 5-7 kgf/cm^2 până se obține o probă plană de grosime 0,2-0,3 mm și suprafața de 1 cm^2.

2. Difractograma substanței studiate este obținută la un difractometru Y PC-50 cu un tub de tip 0,3BGB-3 cu anticatod de Fe, cu radiația caracteristică λ = 1,936 Å. Pentru micșorarea fondului și îndepărtarea liniei K_β a radiației caracteristice s-a utilizat un filtru de mangan. Înscrierea spectrului s-a făcut cu o viteză de 2 respectiv 4 grad/min. Eroarea în determinarea distanțelor dintre planuri nu depășește în medie 0,5%. Pentru micșorarea erorii la citirea unghiului de reflecție, legată de mișcarea inegală a hârtiei la aparat, s-a montat un contor care dă repere la fiecare 2° de rotire a contorului Geiger.

Difractogramele sunt date astfel:

În abscisă unghiurile de reflexie 2θ în grade. Ținând cont de particularitățile de construcție ale difractometrului respectiv, la valorile citite ale unghiurilor de reflexive se adaugă 24' (deci de fapt reperul 5° corespunde la 5°24').

3. Prelucrarea difractogramei:

Difractograma obținută în modul descries anterior reprezintă o curbă cu un număr determinat de pikuri și are o linie neregulată de fond care se datorește difuziei razelor X de către substanță și suport (v. fig. 95).

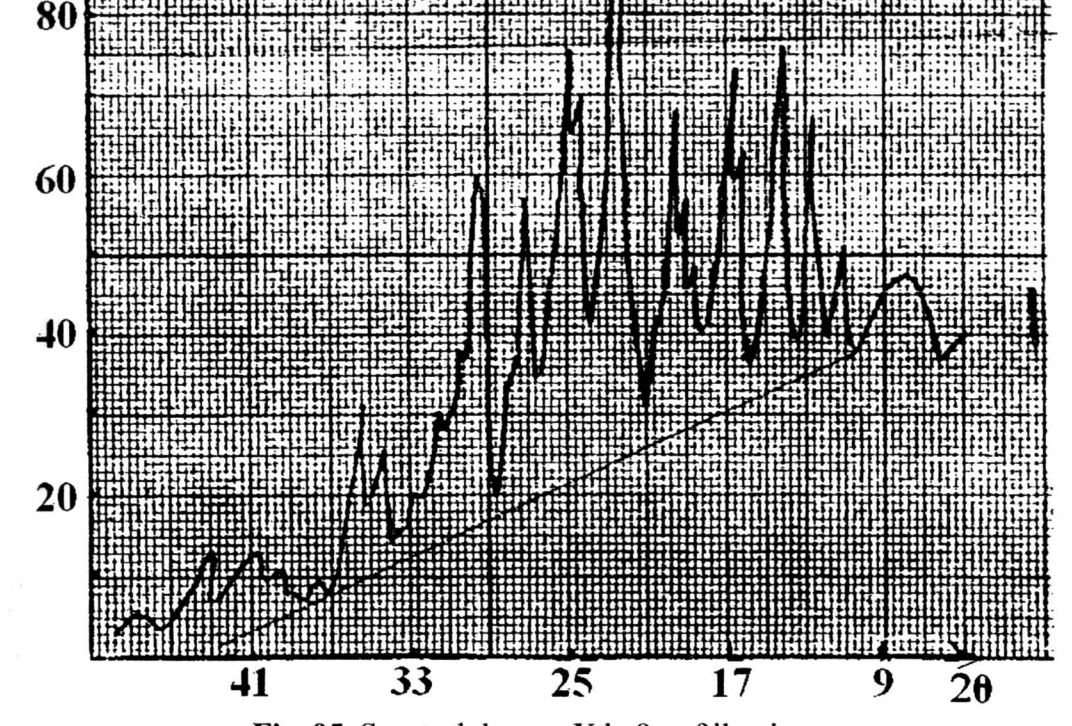


Fig. 95. Spectrul de raze X la β-naftilamina

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Alegerea originii pentru citirea lui θ (originea înregistrării) este determinată de mărimea celei mai mari distanţe între planuri în cristalele substanţei studiate. Caracterizarea roentgen a unei substanţe policristaline constă în măsurarea unghiurilor de reflecţie şi a intensităţii relative ale peak-urilor difractogramei. Precizia de citire a unghiului în funcţie de viteza de înregistrare a fost de 2-3°. Pentru determinarea intensităţii relative se alege o scară de 1-100 (de obicei se întrebuinţează o scară de 1-10). Aceasta este legată de faptul că în combinaţiile organice adesea se întâlnesc linii cu intensităţi mari şi linii foarte slabe şi atunci scara de 100 permite luarea în considerare a mai multor linii slabe. Ca măsură a intensităţii se ia marimea intensităţii la maximul peak-ului (mai riguroasă ar fi aprecierea suprafeţei, dar ţinând cont de numărul mare de picuri şi suprapunerea unora, aceasta ar necesita întâi determinarea suprafetei peak-urilor care se suprapun – o operaţie delicată).

După determinarea intensităţilor relative se determină unghiurile de reflexie θ la care se aduc corecţii în funcţie de substanţa etalon (+ 24').

4. După aceea, după formula Bragg se face determinarea distanţelor interplane d/n. Se va realiza tabelul în care se arată distanţele interplane şi intensităţile. În studiul substanţelor simple astfel de tabel este *caracteristica roentgenografică* care depinde de structura cristalină a substanţelor, care se compară cu tabelul privind această caracteristică, aflat la asistentul care conduce lucrările de laborator.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE GENERALĂ

1. M. C. FLANIGAM, A. KOMORNICKI, J. W. MELVER, *Semiempirical Methods of electronic structure calculation*, trad. l. rusă, Ed. Mir. Moskva, 1980.
2. F. A. COTTON, *Chemical Applications of the Group Theory*, Interscience Publishers, London, 1963.
3. I. ZSAKO, *Chimie fizică. Structura atomilor şi moleculelor*, EDP, Bucureşti, 1973.
4. J. WORRAL, *Molecular Symmetry*, Royal Institute of Chemistry, London, 1967.
5. I. G. MURGULESCU, V. Em. SAHINI, *Introducere în Chimia fizică*, vol. 1.2., Ed. Academiei, Bucureşti, 1978.
6. M. HILLEBRAND, V. EM. SAHINI, *Chimie cuantică în exemple şi aplicaţii*, Ed. Academiei, Bucureşti, 1986.
7. S. PIMCHAS, L. LAULICHT, *Infrared Spectra of labelled compounds*, Academic Press, N. Y. London, 1971.
8. D. L. PAVIA, G.M. LAMPMAN, G. S. KRIZ, *Introduction to spectroscopy. A guide for students of organic chemistry*, second edition, Harcourt Brace College Publishers, Fort Worth, 1996.
9. C. MANDRAVEL, R. STANESCU-DUMITRU, *Metode fizico-chimice aplicate la măsurarea noxelor în mediul profesional*, Ed. Academiei Române, Bucureşti, 2003.
10. I. BAKER, T. CAIRNS, G. EGLINTON, F.J. PRESTON, *More spectroscopic problems in organic chemistry*, Heyden & Son, LTD, London, 1967.
11. C. MANDRAVEL, R. STĂNESCU-DUMITRU, V. CHIOSA, *Relaţii între structură, proprietăţi şi activitate biologică aplicate la poluanţi industriali*, Ed. Univ. Buc., 2003.
12. O. GEORGE, P S MC INTYRE, *Infrared Spectroscopy*, J. Willey & Sons, London, 1987.
13. S. F. BOYS, *Proc. Roy. Soc.* A 144, 655 (1934)
14. R. BERSOHN, *J. Chem. Phys.* 22, 2078 (1954).
15. K. BURGER, *Coordination Chemistry. Experimental Methods*, Akad. Kiado, Budapest, 1973.
16. G. F. BOLSAKOV, E. A. GLEBOVSKAIA, Z. G. KAPLAN, *Infrakrasnîe Spectrî i rentgenogramî gheteroorganisceskih soedinenii*, Ed. Himia, Sankt-Petersburg 1967.
17. W. KEMP, *Organic spectroscopy*, 3rd Edition, WH Freeeman & Co, NY, 1991.
18. C. DRAGULESCU, *Chimie structurala moderna. Chimia coordinatiei 8*, Ed. Academiei, Bucureşti, 1977.
19. A. T. BALABAN, M. BANCIU, I. POGANYI, *Aplicaţii ale metodelor fizice in chimia organică*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.
20. C. MANDRAVEL, I. STĂNCULESCU, *Interactions moléculaires*, Ed. Univ. Buc., 2004.
21. M. HILLEBRAND, E. VOLANSCHI, *Lucrări practice de Chimie Fizică (Structură şi proprietăţi moleculare)*, Lito IPB, 1990.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA I. **Acronyms used in spectroscopy [17]**

ATR-attenuated total reflectance (IR)
BB-broad band (decoupling NMR)
CAT-computer averaging of transient (NMR)
CD-circular dichroism (UV-VIS)
CI-chemical ionisation (MS)
CIDNP-chemical induced dynamic nuclear polarisation (NMR)
CIR-cylindrical internal reflectance (IR)
COSY-correlation spectroscopy (NMR)
CW-continuous wave (NMR)
DR-Diffuse reflectance (IR)
DRIFT-DR infrared TF spectroscopy (IR)
EI-electron impact or electron ionisation (MS)
EPR-electron paramagnetic resonance
ESCA-electron spectroscopy for chemical analysis
ESR-electron spin resonance
FAB-fast atom bombardment (MS)
FD-field desorption (MS)
FI- field ionisation (MS)
FID- field induction decay (NMR)
FT-Fourier Transform IR (FTIR), NMR (FTNMR), UV/VIS, MS (FTMS)
FTIR-frustrated total internal reflectance
GC-gas chromatography
GC-IR-gas chromatography infrared
GC-MS-gas chromatography-mass spectroscopy
HPLC-high performance liquid chromatography (formerly high pressure liquid chromatography)
ICR-ion cyclotron resonance (MS)
INDOR-internuclear double resonance (NMR)
INEPT-insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer (NMR); now superseded by DEPT
IR-infrared
IR-internal reflectance
LASER-light amplification by stimulated emission of radiation
LC-liquid chromatography
LC-IR-liquid chromatography coupled with infrared
LC-MS-liquid chromatography coupled with mass spectroscopy
LD-laser desorption (MS)
LDA-linear diode array (UV/VIS)
LIMA-laser ionisation mass analysis
LIMS-laboratory information management system

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

LIMS-laser ionisation mass spectrometry
LRS-laser Raman spectroscopy (IR)
MIR-multiple internal reflectance (IR)
MRI-magnetic resonance imaging (NMR)
MS-mass spectrometry
NMR-nuclear magnetic resonance
NOE-nuclear Overhauser effect
ORD-optically rotatory dispersion
PDA-photodiode array (UV/VIS)
RF-radiofrequency
S/N- signal-to-noise
SFC-supercritical fluid chromatography
SIMS-secondary ion mass spectrometry
TLC-thin layer chromatography
TOF-time of flight (MS)
UV/VIS-ultra violet/visible spectroscopy
XPS-X-ray photoelectron spectroscopy

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA II. DIFFERENT TABLES

CHARACTER TABLES

I: Groups C_s C_i and C_n (n = 2, 3, 4, 5, 6)

C_s	E	σ_2		
A'	1	1	$T_x; T_y; R_z$	$x^2; y^2; z^2; xy$
A''	1	−1	$T_z; R_x; R_y$	$xz; yz$

C_i	E	i		
A_g	1	1	$R_x; R_y; R_z;$	$x^2 + y^2; z^2; xy$
A_u	1	−1	$T_x; T_y; T_z$	$xz; yz$

C_2	E	C_2		
A	1	1	$T_z; R_z;$	$x^2; y^2; z^2; xy$
B	1	−1	$T_x; T_y; R_x; R_y$	$xz; yz$

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	$T_z; R_z$	$x^2 + y^2; z^2$
E	1	e	e*	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	$(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$
	2	e*	e		

C_4	E	C_4	C_5	C_4^3		
A	1	1	1	1	$T_z; R_z$	$x^2 + y^2; z^2$
B	1	−1	1	−1		$x^2 - y^2; xy$
E	1	i	−1	−i	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	(xz, yz)
	1	−i	−1	i		

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1	1	$T_z; R_z$	$x^2; y^2; z^2$
E_1	1	e	e^2	e^{2*}	e*	$(T_x; T_y)$ $(R_x; R_y)$	(xz, yz)
	1	e*	e^{2*}	e^2	e		
E_2	1	e*	e*	e	e^{2*}		$(x^2 - y^2\ xy);$
	1	e^{2*}	e	e*	e^2		

C_6	E	C_2	C_2^2	S_2	S_3^5			$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A'	1	1	1	1	1	1	$T_z; R_z$	$x^2; y^2; z^2$
B	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	1	e	−e*	−1	−e	e*	$(T_x; T_y)$ $(R_x; R_y)$	(xz, yz)
	1	e*	−e	−1	−e*	e		
E_2	1	−e	−e	1	−e*	−e*		$(x^2 - y^2\ xy);$
	1	−e*	−e*	1	−e	−e*		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II: Groups $\mathcal{D}_n$ (n = 2, 3, 4, 5, 6)

$\mathcal{D}_2 = \mathcal{V}$	E	$C_2(z)C_2(y)C_2(x)$				
A	1	1	1	1		$x^2; y^2; z^2$
B_1	1	1	−1	−1	$T_z; R_z$	xy
B_2	1	−1	1	−1	$T_y; R_y$	xz
B_3	1	−1	−1	1	$T_x; R_x$	yz

$\mathcal{D}_3$	E	$2C_2$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 \quad y^2; z^2$
A_2	1	1	−1	$T_z; R_z$	
E	2	−1	0	$T_x; R_y\ T_x; R_x$	$(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$

$\mathcal{D}_4$	E	$2C_2$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
B_1	1	−1	1	1	−1	$T_z; R_z$	$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	(xz, yz)

$\mathcal{D}_5$	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C'_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 \quad y^2; z^2$
A_2	1	1	1	−1		
E_1	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	$T_z; R_z$	(xy, yz)
E_2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$

$\mathcal{D}_6$	E	$2C_6$	$2C_2$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 \quad y^2; z^2$
A_2	1	1	1	1	−1	−1	$T_z; R_z$	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	(xy, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III: Groups C_{nv} ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	$T_x; R_y$	xz
B_2	1	−1	−1	1	$T_y; R_x$	yz

C_{3v}	E	$2C_2$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	$(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_4$		
A_1	1	1	1	1	1	T_z	$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	xy
E	2	0	−2	0	0		(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		$\alpha = 72°$
A_1	1	1	1	1	T_z	$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	(xy, yz)
E_2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_2$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_2$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	1	1	−1	−1	T_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	R_z	
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		(xy, yz)
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(T_x T_y); (R_x; R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
E_2	2	−1	−1	2	0	0		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV : Groups $C_{n,k}$ (n = 2, 3, 4, 5, 6)

C_{2h}	E	C_2	i	$\sigma_v(yz)$		
A_g	1	1	1	1	R_z	$x^2; y^2; z^2; xy$
B_g	1	−1	1	−1	$R_x; R_y;$	$xz; yz$
A_u	1	1	−1	−1	T_z	
B_u	1	−1	−1	1	$T_x; T_y$	

C_{3h}	E	C_2	C_2^2	S_2	S_3^5			
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2; y^2; z^2$
E'	1	e	e^*	1	e	e^*	$(T_x; T_y)$	$x^2 - y^2\ xy$
	1	e^*	e	1	e^*	e		
A''	1	1	1	−1	−1	−1	T_z	
E''	1	e	e^*	−1	$-e$	$-e^*$	$(R_x; R_y)$	(xz, yz)
	1	e^*	e	−1	$-e^*$	−1		

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^2	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2, y^2; z^2$
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		$x^2 - y^2\ xy$
E_g	1	i	−1	$-i$	1	i	−1	$-i$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	$-i$	−1	i	1	$-i$	−1	i		
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	T_z	
B_u	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1		
E_u	1	i	−1	$-i$	−1	$-i$	1	i	$(T_x; T_y)$	
	1	$-i$	−1	i	−1	i	1	$-i$		

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^2	C_5^2	σ_h	S_5	S_6^7	S_6^3	S_4^8		$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2; z^2$
E'_1	1	ε	ε^2	ε	1	ε	ε	ε	ε^{20}	ε		$-1\ xy\ 1$
	1	ε	ε^{2*}	ε	1	ε	ε	ε	ε^2	ε	(T_x^1, T_y)	$x^2 - y^2\ xy$
E'_2	1	ε^2	ε^2	ε^{20}	1	ε^2	ε^2	ε^2	ε	ε^2		(xz, yz)
	1	ε^{20}	ε	ε^2	1	ε^{2*}	ε^{2*}	ε^{2*}	ε^2	ε^2		
A	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	T_z	
E''_1	1	ε^2	ε^2	ε^2	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$(R_x; R_y)$	
	1	ε^{2*}	ε^{2*}	ε	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$		
E''_2	1	ε	ε	ε^{2*}	−1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^2$		
	1	ε	ε	ε^2	−1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$		

C_{6h}	E	C_2	C_3	C_2	C_2^2	C_4^2	i	S_2^5	S_6^3	σ_h	S_5	S_5		$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2; z^2$
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	−1		
E_{1g}	1	ε	$-\varepsilon^2$	−1	$-\varepsilon$	ε^0	−1	ε	$-\varepsilon^0$	−1	$-\varepsilon$	ε^0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^3	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^0$	ε	−1	ε^0	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^0$	ε	$2a\ \ 2$	$x^2 - y^2\ xy$
E_{2g}	1	$-\varepsilon^4$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^0$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^0$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^0$	$-\varepsilon$	T_z	
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^3$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^5$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^0$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^0$		
B_u	1		1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
E_{1u}	1	ε	$-\varepsilon^2$	−1	$-\varepsilon$	ε^0	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^0$	1	ε	$-\varepsilon^0$	$(T_x; T_y)$	
	1	ε^2	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^0$	ε	−1	$-\varepsilon^0$	ε	1	ε^0	$-\varepsilon$		
E_{2u}	1	$-\varepsilon^3$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^0$	$-\varepsilon$	1	ε^0	ε	−1	ε^0	ε		
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^3$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^0$	1	ε	ε^0	−1	ε	ε^0		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\mathcal{D}_{2h} = V_h$	E	$C_2(z)$	$C_2(z)$	$C_2(z)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2; y^2; z^2$
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	T_z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	T_y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	T_x	

$\mathcal{D}_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 \quad y^2 ; \; z^2$
A'_2	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(T_x, T_y)	$x^2 - y^2$, xy
A''_1	1	1	1	−1	−1	−1		
A''_2	1	1	−1	−1	−1	1	T_z	z
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

$\mathcal{D}_{4h}$	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 \quad y^2; z^2$
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	−1	1	−1	xy 1	1	−1	1	−1	1	(R_x, R_y)	xy
E_g	2	0	1	0	0	2	0	−2	0	0		(xz, yz)
A_{1u}	1	1	−2	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	T_z	
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1		
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	(T_x, T_y)	
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\mathcal{D}_{5h}$	E	$2C_2$	$2C_2^2$	$3C'_2$	σ_h	$2S_n$	$2S_2^2$	$3\sigma_h$		
A'_1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
A'_2	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E'_1	2	2cos α	2cos α	0	2	2cos α	2cos α	0	(T_x, T_y)	
E'_2	2	2 cos 2α	2 cos 2α	0	2	2 cos 2α	2 cos 2α	0		x^2-y^2; xy
A''_1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1		
A''_2	1	1	1	1	−1	1	1	1	T_z	
E''_1	2	2 cos α	2 cos α	0	−2	2 cos α	2 cos α	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E''_2	2	2 cos 2α	2 cos 2α	0	−2	2 cos 2α	2 cos 2α	0		

$\mathcal{D}_{6h}$	E	$2C_2$	$2C'_3$	C_2	$3C_2$	$3C'_2$	i	$2S_3$	$2S'_6$	$3\sigma_h$	$3\sigma_h$	$3\sigma_h$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2 y^2 z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	−1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		z
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	T_z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(T_x, T_y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI: Groups $\mathcal{D}_{nd}$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

$\mathcal{D}_{2d}$	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_h$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2 y^2 ; z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1	T_z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)

$\mathcal{D}_{3d}$	E	$2C_3$	$3C'_2$	i	$2S_3$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2$; z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	$x^2 - y^2, xy)$; (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	T_z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(T_x, T_y)	

$\mathcal{D}_{4d}$	E	$2S_2$	$2C_4$	$2S_4$	C_2	$4C'_2$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2 y^2 ; z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	T_z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(T_x, T_y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_2	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

$\mathcal{D}_{5d}$	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C'_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_h$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2 y^2 z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	$2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	0	2	$2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0		$x^2 - y^2, xy$
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	T_z	
E_{1u}	2	$2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	0	−2	$2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	0	(T_x, T_y)	
E_{2u}	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	−2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\mathcal{D}_{6d}$	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_3'	$6C_2'$	$3\sigma_h$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 \quad y^2 ; \; z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	T_z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(T_x, T_y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		$(x^2 - y^2 , xy)$
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

VII: Groups S_n ($n = 4, 6, 8$)

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 \quad y^2 ; \; z^2$
B	1	−1	1	−1	T_z	$(x^2 - y^2 , xy)$
E	1	i	−1	$-i$	$(T_x, T_y)\ (R_x, R_y)$	(xz, yz)
	1	$-i$	−1	i		

S_6	E	C_2	C_3^2	i	S_2	S_3^5		
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2; y^2; z^2$
E_g	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	$(R_x; R_y)$	$(x^2 - y^2\ xy); (xz, yz)$
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A_u	1	1	1	−1	−1	−1		
E_u	1	ε	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	T_z	
	1	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	−1	$(T_x; T_y)$	

S_8	E	S_4	C_4	S_4^3	C_2	S_3^5	c_4^3	S_6^7		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 \quad y^2; \; z^2$
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	T_z	
E_1	1	ε	i	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	$-i$	$-\varepsilon^*$	$(T_x; T_y)$	
	1	ε^*	$-i$	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	i	ε		
E_2	1	i	−1	$-i$	1	i	−1	$-i$		$x^2 - y^2, xy$
	1	$-i$	−1	i	1	$-i$	−1	i		
E_3	1	$-\varepsilon^*$	$-i$	ε	−1	ε^*	i	ε	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	$-\varepsilon$	i	ε^*	−1	ε	$-i$	$-\varepsilon^*$		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VIII: Groups $\mathcal{T}_d$, O and O_h

$\mathcal{T}_d$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 \quad y^2 \quad z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^3 - y^3)$
T_1, F_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2, F_2	3	0	−1	−1	1	(T_x, T_y, T_z)	(xy, xz, yz)

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 \quad y^2 \quad z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^3 - y^3)$
T_1, F_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z) (T_x, T_y, T_z)	
T_2, F_2	3	0	−1	−1	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$3C_3$	$6C_4$	$6C'_2$	i	$8S_4$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 \quad y^2 \quad z^2$
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1		
E_g	2	−1	2	1	0	2	−1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 -$
T_{1g}, F_{1g}	3	0	−1	−1	−1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	$y^2, x^3 - y^3)$
T_{2g}, F_{2g}	3	0	−1	0	1	3	0	−1	−1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	0	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1		
E_u	2	−1	2	−1	0	−2	1	−2	0	0		
T_{1u}, F_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	0	1	−1	1	(T_x, T_y, T_z)	
T_{2u}, F_{2u}	3	0	−1	−1	1	−3	0	1	1	−1		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX Groups $C_{\infty v}$ and $D_{\infty h}$

$C_{\infty v}$	E	$2C(\phi)$	...	$\infty\sigma_v$		
$A_1 = \Sigma$	1	1	...	1	T_z	x^2 , y^2; z^2
$A_2 = \Sigma$	1	1	...	−1	R_z	
$E_1 = \Pi$	2	$2\cos\phi$	...	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	(xy, xz, yz)
$E_2 = \Delta$	2	$2\cos 2\phi$	...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 = \Phi$	2	$2\cos 3\phi$	...	0		
...	..	...	...	...		

$\mathcal{D}_{\infty h}$	E	$2C(\phi)$	...	$\infty\sigma_v$	i	$2S(\phi)$	...	$\infty C'_2$		
Σ_s^+	1	1		1	1	1	...	1		x^2 y^2; z^2
Σ_s^-	1	1	...	−1	1	1	...	−1	R_z	
Π_s	2	$2\cos\phi$	...	0	2	$2\cos\phi$	...	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_s	2	$2\cos 2\phi$	...	0	2	$2\cos 2\phi$	...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
...	..	...	...	..	..	...	...	..		
Σ_u^+	1	1	...	1	−1	1	...	−1		
Σ_u^-	1	1	..	−1	−1	1	..	1	T_z	
Π_u	2	$2\cos\phi$	...	0	−2	$2\cos\phi$	...	0	$(T_x, T_y);$	
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$	...	0	−2	$2\cos 2\phi$	...	0		
...	..	...	...	..	..	...	...	..		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table A$_1$

Infrared absorption-structure correlations

		Range (microns)	Intensity*	Range (cm^{-1})
1. C-H stretching vibrations				
Alkane		3.36-3.51	m-s	2962-2853
Alkene				
monosubstituted		3.29-3.32	m	3040-3010
	and	3.23-3.25	m	3095-3075
disubstituted		3.29-3.32	m	3040-3010
trisubstituted		3.23-3.25	m	3095-3075
Alkyne		3.29-3.32	m	3040-3010
Aromatic		3.03	s	3300
Aldehyde		3.30	.	3030
		3.45-3.55	w	2900-2820
	and	3.60-3.70	w	2775-2700
2. C-H bending vibrations				
Alkane				
C–H		7.46	w	1340
$-CH_2$		6.74-6.92	m	1485-1445
$-CH_3$		6.80-7.00	m	1470-1430
	and	7.25-7.30	s	1380-1370
gem-dimethyl		7.22-7.25	s	1385-1380
	and	7.30-7.33	s	1370-1365
tert-butyl		7.17-7.22	m	1395-1385
	and	7.33	s	1365
Alkene		7.04-7.09	s	1420-1410
monosubstituted (vinyl)		7.69-7.75	w-s	1300-1290
		10.05-10.15	s	995-985
	and	10.93-11.05	s	915-905
disubstituted cis		14.5	s	690
disubstituted trans		7.64-7.72	m	1310-1295
	and	10.31-10.42	s	970-960
disubstituted gem		7.04-7.09	s	1420-1410
	and	11.17-11.30	s	895-885
trisubstituted		11.90-12.66	s	840-790
Alkyne		15.6-16.3	s	642-645

---

*
w = weak absorption
m = medium absorption
s = strong absorption
v = variable intensity of absorption
sh = sharp absorption
b = broad absorption

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table A_1 continued

	Range (microns)	Intensity	Range (cm^{-1})
Aromatic			
5 adjacent hydrogen atoms	13.3	v.s	750
and	14.3	v.s	700
4 adjacent hydrogen atoms	13.3	v.s	750
3 adjacent hydrogen atoms	12.8	v.m	760
2 adjacent hydrogen atoms	12.0	v.m	830
isolated hydrogen atom	11.3	v.w	880
3. N–H stretching vibrations			
Amine			
primary, free	2.86	m	3500
and	2.94	m	3400
secundary, free	2.86-3.03	m	3500-3300
Amide			
primary, free	2.86	m	3500
and	2.94	m	3400
primary, hydrogen bonded	2.99	m	3350
and	3.15	m	3180
secondary, free	2.89-2.94	m	3460-3400
secondary, hydrogen bonded	3.0-3.2	m	3320-3140
4. N-H bending vibrations			
Amine			
primary	6.06-6.29	m-s	1650-1590
secondary	6.06-6.45	w	1650-1550
Amide			
primary, dilute solution	6.17-6.29	s	1620-1590
secondary, dilute solution	6.45-6.62	s	1550-1510
5.O-H stretching vibrations			
Alcohols and phenols			
free O H	2.74-2.79	v-sh	3650-3590
intermolecularly hydrogen bonded	2.82-2.90		3550-3450
decreases upon dilution	2.94-3.13		3400-3200
single bridge compounds			
multiply associated			
intramolecularly hydrogen bonded			
no change upon dilution			
single bridge compounds	2.80-2.90	v-sh	3570-3450
chelated compounds	3.1-4.0	s,b	3200-2500

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table A, continued

	Range (microns)	Intensity	Range (cm^{-1})
Carboxylic acids			
hydrogen bonded O-H	3.70-4.00		2700-2500
C-O stretching vibrations			
Esters		v, sh	
Formates	8.33-8.48	w, b	1200-1180
Acetates	8.00-8.13		1250-1230
Phenolic acetates	8.30	w	1205
Propionates and higher homologs	8.33-8.70	s	1200-1150
Acrylates, fumarates, and maleates	7.69-8.33	s	1300-1200
and	8.47-8.85	s	1180-1130
nzoates and phtalates	7.63-8.00	s	1310-1250
and	8.69-9.09	s	1150-1100
Carbon-halogen stretching vibrations			
C–F	7.1-10.0	s	1400-1000
C–Cr	12.5-16.6	s	800-600
C–Br	16.6-20.0	s	600-500
C–H	20	s	500
C=C stretching vibrations			
Isolated alkene			
monosubstituted (vinyl)	6.08	v	1645
disubstituted cis	6.03	m	1658
disubstituted trans	5.97	m	1675
disubstituted gem	6.05	m	1653
trisubstituted	5.99	m	1669
tetrasubstituted	5.99	w	1669
Conjugated diene			
C=C conjugated	6.25	m-s	1600
C=O conjugated	6.07-6.17	m-s	1647-1621
phenyl conjugatrd	6.15	m-s	1625
Allene	5.1	m	1950
and	9.4	m	1060
Aromatic	6.25	v	1600
	6.33	m	1580
	6.67	v	1500
and	6.90	m	1450

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table A, continued

	Range (microns)	Intensity	Range (cm^{-1})
9. C=O stretching vibrations			
Aldehydes			
9.1 saturated aliphatic	5.75-5.81	s	1740-1720
a β-unsaturated aliphatic	5.87-5.95	s	1705-1680
a β-unsaturated aliphatic	5.95-6.02	s	1680-1660
aromatic aldehydes	5.83-5.90	s	1715-1695
Ketones			
saturated, acyclic	5.80-5.87	s	1725-1705
saturated, 6-membered ring (and larger)	5.80-5.87	s	1725-1705
saturated, 5-membered ring	5.71-5.75	s	1750-1740
saturated, 4-membered ring	5.63	s	1775
saturated, 3-membered ring	5.44-5.51	s	1815-1840
a β-unsaturated, acyclic	5.94-6.01	s	1685-1665
a β-unsaturated, 6-membered ring (and larger)	5.94-6.01	s	1685-1665
a β-unsaturated, 5-membered ring	5.80-5.85	s	1724-1708
aryl ketones	5.88-5.95	s	1700-1680
a β-unsaturated, acyclic	5.99-6.01	s	1669-1663
a δ-unsaturated	5.99-6.01	s	1669-1663
diaryl ketones	5.99-6.02	s	1670-1660
α-diketones	5.78-5.85	s	1730-1710
β-diketones (enolic)	6.10-6.50	s	1640-1540
γ-diketones	5.80-5.87	s	1725-1705
a-haloketones			
Carboxylic acids			
saturated aliphatic	5.80-5.88	s	1725-1700
a β-unsaturated aliphatic	5.83-5.92	s	1715-1690
aromatic acids	5.88-5.95	s	1700-1680
9.2 Carboxylic acid anhydrides			
saturated, acyclic	5.41-5.56	s	1850-1800
and	5.59-5.75	s	1790-1740
saturated, 5-membered ring	5.35-5.49	s	1870-1820
and	5.56-5.71	s	1800-1750
Absorption bands are shifted to longer wavelength by 0.06 micron or 20 cm^{-1} in unsaturated or aryl conjugated anhydride.			
Acyl halides			
fluorides	5.41	s	1850
chlorides	5.57	s	1795
bromides	5.53	s	1810
α, β-unsaturated and	5.61-5.72	s	1780-1750
aryl halides and	5.72-5.82	s	1750-1720

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table A, continued

	Range (microns)	Intensity	Range (cm^{-1})
Esters and lactones			
(cyclic esters)			
saturated acyclic	5.71-5.76	m	1750-1735
saturated, 6-membered ring			
(and larger)	5.71-5.76	s	1750-1735
saturated, 5-membered ring	5.62-5.68	s	1780-1760
saturated, 4-membered ring	5.5	s	1820
α, β-unsaturated and aryl	5.78-5.82	s	1730-1717
α, β-unsaturated, 5-membered ring	5.78-5.82	s	1730-1717
α, β-unsaturated, 5-membered ring	5.68-5.75	s	1760-1740
vinyl esters	5.56-5.65	s	1800-1770
α, β-unsaturated, 5-membered ring	5.56	s	1800
keto esters	5.70-5.75	s	1755-1740
keto esters	6.96		1650
keto esters	5.71-5.76		1750-1735
halo esters	shift to shorter wavelength		
9.3 Amides and lactams (cyclic amides)			
primary, acyclic solid			
conc. solution	6.06	s	1650
dilute solution	5.92	s	1690
secondary, acyclic: solid			
conc. solution	5.95-6.14	s	1680-1630
dilute solution	5.88-5.99	s	1700-1670
terthary, acyclic all cases	5.99-6.14	s	1670-1630
cyclic, 6-membered ring			
(and larger)			
dilute solution	5.95	s	1680
cyclic, 5-membered ring			
dilute solution	5.88	s	1700
cyclic, 4-membered ring			
dilute solution	5.68-5.78	s	1760-1730
10. Triple-bond stretching vibrations			
C≡N			
aliphatic nitriles	4.42-4.46	m	2260-2240
a b-unsaturated aliphatic nitriles	4.47-4.51	m	2235-2215
aromatic nitriles	4.46-4.50	m	2240-2220
C≡C			
monosubstituted acetylene	4.67-4.76	m	2140-2100
disubstituted acetylene	4.42-4.57	m	2260-2190

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table A_2. α, β - Unsaturated aldehydes and ketones: $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions

		Millimicrons
1.	Base values	
	α, β - Unsaturated ketones	215
	α, β - Unsaturated aldehydes	210
	Cyclopentenones	205
2.	Increments	
	C = C extending conjugation	+30
	α. Alkyl substituent, including ring residue	+10
	β. Alkyl substituents, including ring residues	+12
	γ, δ or further alkyl substituents, including ring residues	+18
	Each ring, 6 - membered or less, to which a C = C is exocyclic	+5
	C = C contained in a 5 - membered ring (except cyclopentenones)	+5
	Enolic α or β - OH	+35
	Alkoxy and acyloxy substituents are treated as alkyl groups	
3.	Solvent corrections	
	Water	-8
	Methanol and ethanol	0
	Chloroform	+1
	Dioxane	+5
	Ether	+7
	Hexane	+11

In many cases, the agreement between calculated values and observed values is within 5 millimicrons.

Table A_3. Conjugated dienes: $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions

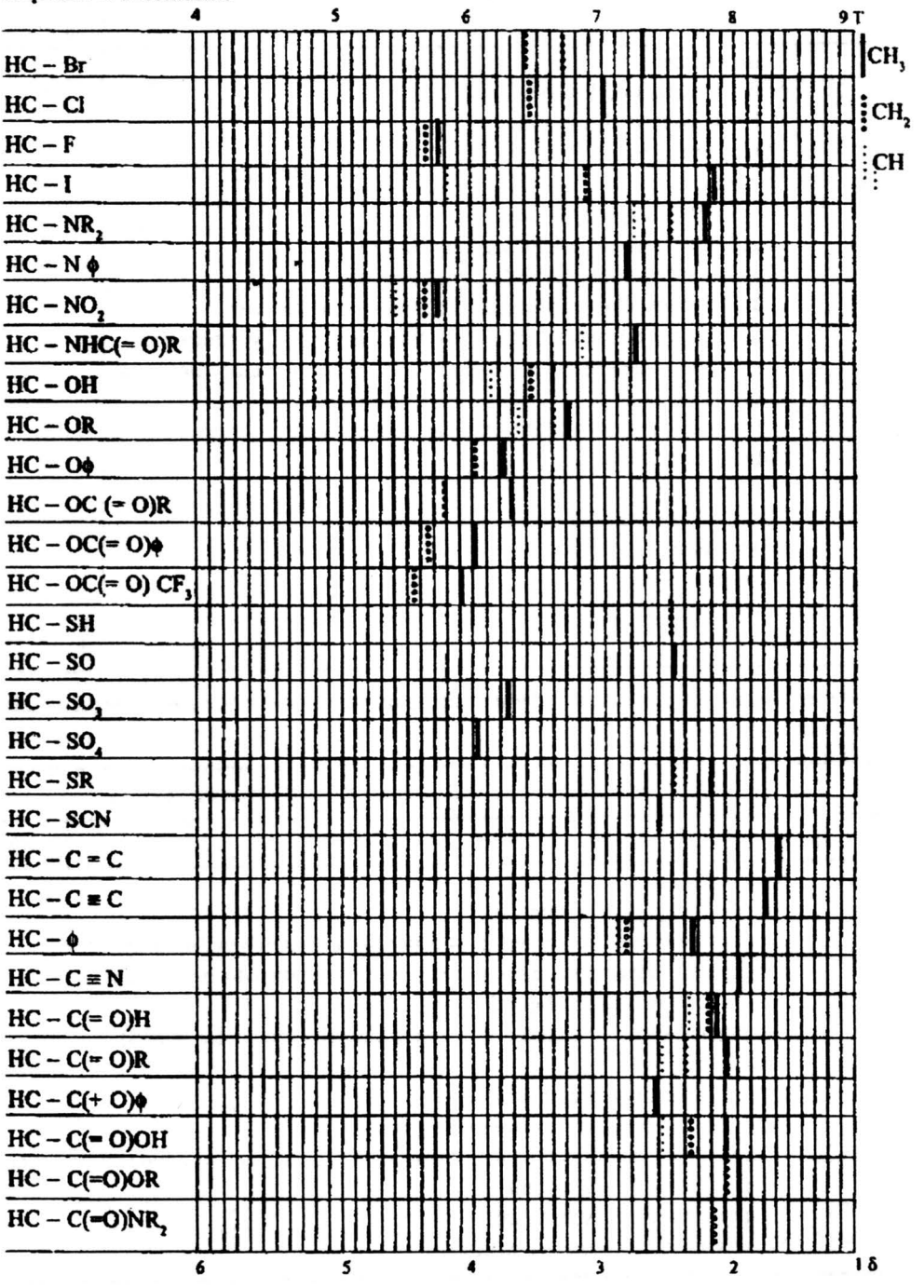
		Millimicrons
1.	Base values	
	Acyclic, conjugated dienes and	
	Conjugated dienes contained in two nonfused 6-membered-ring systems	217
	Conjugated dienes contained in two fused 6-membered-ring systems (heteroannular dienes)	214
	Conjugated dienes contained in a single ring (homoannular dienes)	253
2.	Increments	
	C = C extending conjugation	+30
	Each alkyl substituent, includind ring residues	+5
	Each ring, 6 - membered or less, to which the diene double bonds are exocyclic	+5
	Each - Cl or - Br substituent	+17
	Alkoxy or acyloxy substituent	0
	No solvent corrections are necessary	

In many cases, the agreement between calculated values and observed values is within 5 millimicrons.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

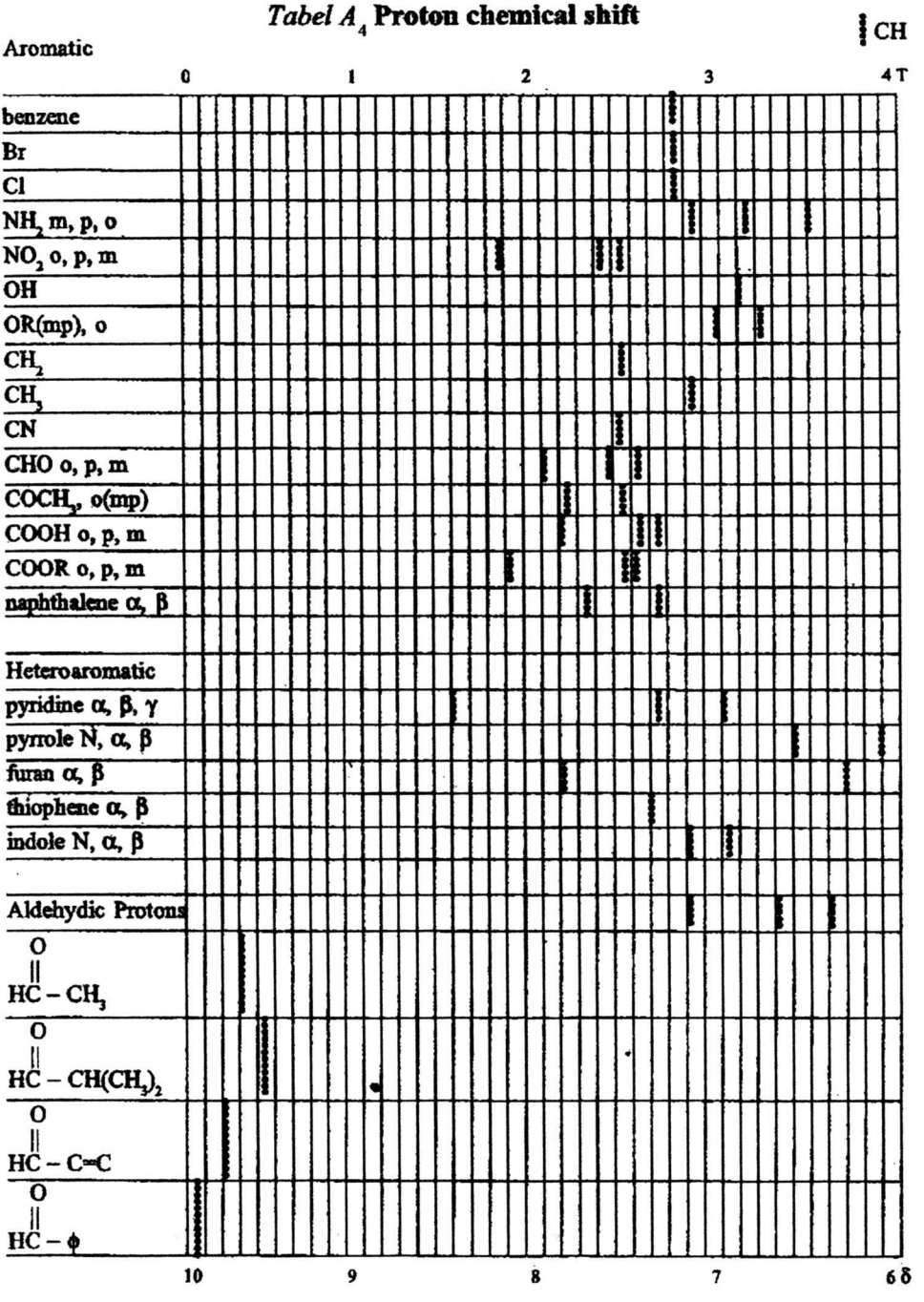
Tabel A$_4$ Proton chemical shift

Aliphatic α substituents



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

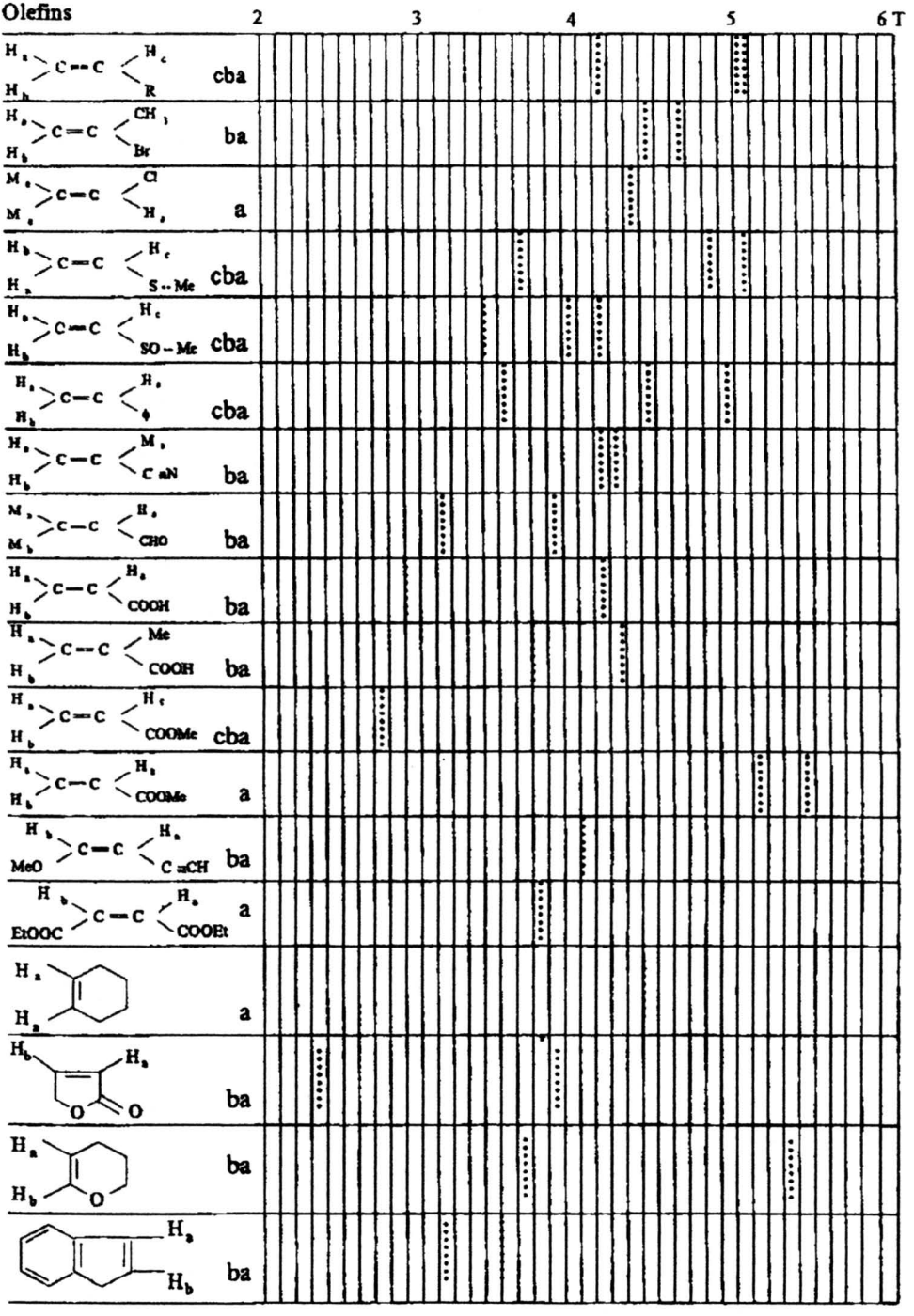
Tabel A$_4$ Proton chemical shift



Source for Tables A_4 and A_5: R. M. Silverstein and G. C. Bassler: "Spectrometric Identification of Organic Compounds" , pp. 85 and 86, Wiley, New York, 1963.

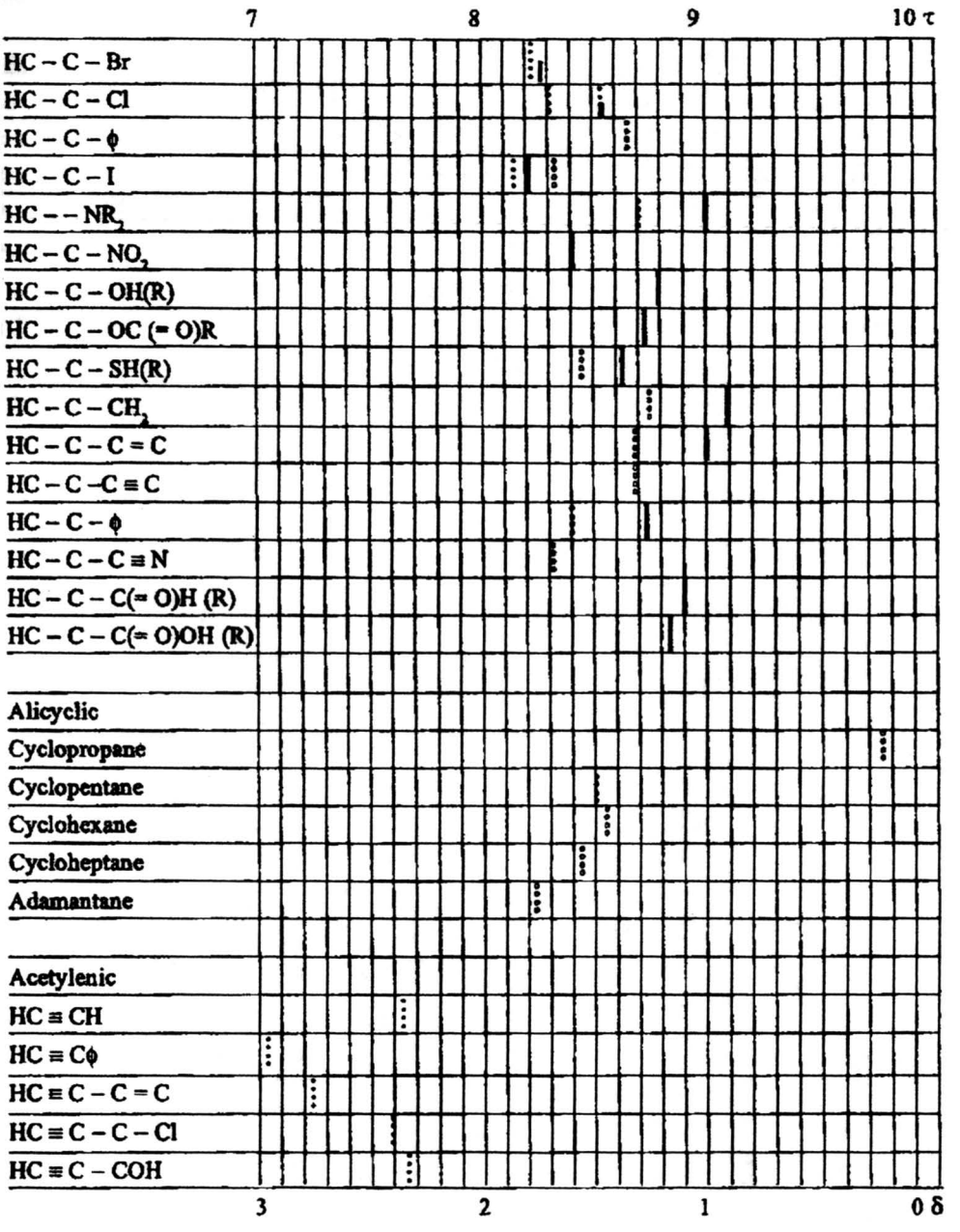
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel A$_4$ Proton chemical shifts



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

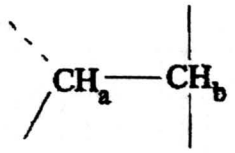
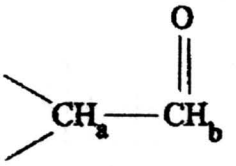
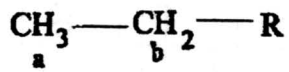
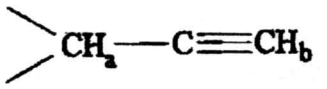
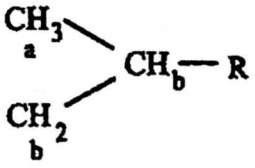
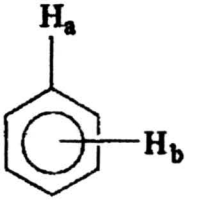
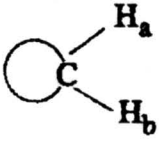
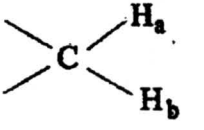
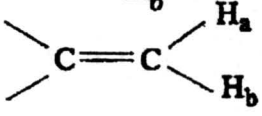
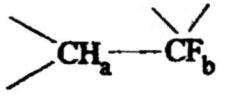
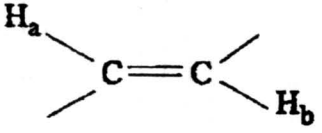
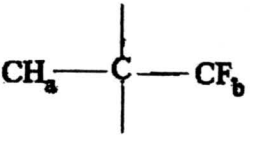
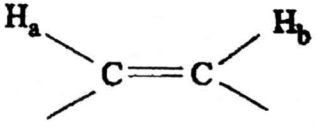
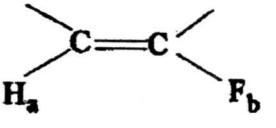
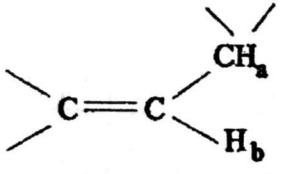
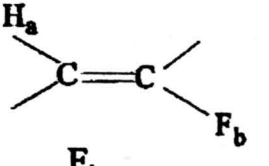
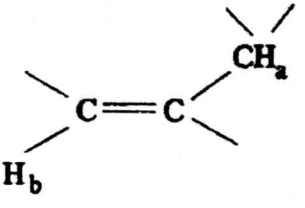
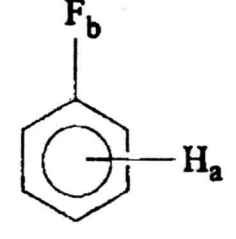
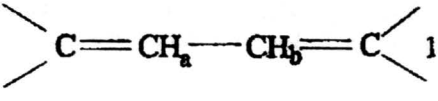
Tabel A_4 Proton chemical shifts



Source for Tables A_3 and A_4: R. M. Silverstein and G. C. Bassler: "Spectrometric Identification of Organic Compounds", pp. 85 and 86, Wiley, New York, 1963.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel A$_5$ Proton-proton coupling constants

Structural type	J_{ab} cps	Structural type	J_{ab} cps
	2-9		1-3
	6.7-7.2		2-3
	5.7-6.8		o 7-10 m 2-3 p 1
	0-20		44-81
	0-3.5		7-13
	11-18		0
	6-14		1-8
	4-10		12-40
	0.5-2.0		o 6-10 m 5-6 p 2
	10.-13		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

TABLE A_6 **^{1}H Chemical-Shift Values (ppm) for Some Common NMR Solvents**

Solvent	Deuterated Form	Chemical Shift (multiplicity)[a]
Acetone	Acetone-d_6	2.05 (5)
Acetonitrile	Acetonitrile-d_3	1.93 (5)
Benzene	Benzene-d_6	7.15 (broad)
Carbon tetrachloride	—	—
Chloroform	Chloroform-d	7.25 (1)
Dimethylsulfoxide	Dimethylsulfoxide-d_6	2.49 (5)
Water	Deuterium oxide	4.82 (1)
Methanol	Methanol-d_4	4.84 (1) hydroxyl
		3.30 (5) methyl
Methylene chloride	Methylene chloride-d_2	5.32 (3)

[a]Where multiplets apply, the center peak is given and the number of lines is indicated in parentheses. No proton peak should be observed in the completely deuterated solvents listed. However, multiplets will arise from coupling of a proton with deuterium because the solvents are not 100% isotopically pure. For example, acetone-d_6 has a trace of acetone-d_5 in it, while chloroform-d has some chloroform present.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

TABLE A_7 CALCULATION OF ^{13}C CHEMICAL SHIFTS [8]

^{13}C Chemical Shifts of Selected Hydrocarbons (ppm)

Compound	Formula	C1	C2	C3	C4	C5
Methane	CH_4	−2.3				
Ethane	CH_3CH_3	5.7				
Propane	$CH_3CH_2CH_3$	15.8	16.3			
Butane	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	13.4	25.2			
Pentane	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	13.9	22.8	34.7		
Hexane	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	14.1	23.1	32.2		
Heptane	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	14.1	23.2	32.6	29.7	
Octane	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	14.2	23.2	32.6	29.9	
Nonane	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	14.2	23.3	32.6	30.0	30.3
Decane	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	14.2	23.2	32.6	31.1	30.5
2-Methylpropane		24.5	25.4			
2-Methylbutane		22.2	31.1	32.0	11.7	
2-Methylpentane		22.7	28.0	42.0	20.9	14.3
2,2-Dimethylpropane		31.7	28.1			
2,2-Dimethylbutane		29.1	30.6	36.9	8.9	
2,3-Dimethylbutane		19.5	34.4			
Ethylene	$CH_2{=}CH_2$	123.3				
Cyclopropane		−3.0				
Cyclobutane		22.4				
Cyclopentane		25.6				
Cyclohexane		26.9				
Cycloheptane		28.4				
Cyclooctane		26.9				
Cyclononane		26.1				
Cyclodecane		25.3				
Benzene		128.5				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

TABLE A_8 ^{13}C COUPLING CONSTANTS [8]

^{13}C–proton coupling constants (^1J)

sp^3 ^{13}C—H	115–125 Hz
sp^2 ^{13}C—H	150–170 Hz
sp ^{13}C—H	250–270 Hz

^{13}C–proton coupling constants (^2J)

^{13}C—C—H	0–60 Hz

^{13}C–deuterium coupling constants (^1J)

^{13}C—D	20–30 Hz

^{13}C–fluorine coupling constants (^1J)

^{13}C—F	165–370 Hz

^{13}C–fluorine coupling constants (^2J)

^{13}C—C—F	18–45 Hz

^{13}C–phosphorus coupling constants (^1J)

^{13}C—P	48–56 Hz

^{13}C–phosphorus coupling constants (^2J)

^{13}C—C—P	4–6 Hz

Example

$(CH_3—CH_2)_4P^+X^-$

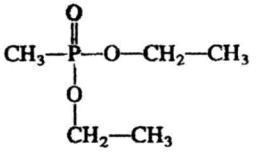
^{13}C–phosphorus coupling constants (^1J)

^{13}C—P	143 Hz

^{13}C–phosphorus coupling constants (^2J and ^3J)

^{13}C—O—P	6–7 Hz
^{13}C—C—O—P	6–7 Hz

Example



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

TABLE A_9 Precise masses and isotopic abundance ratios [8]

	Precise Mass	$M+1$	$M+2$
44			
N_2O	44.0011	0.80	0.20
CO_2	43.9898	1.16	0.40
CH_4N_2	44.0375	1.91	0.01
C_2H_4O	44.0262	2.26	0.21
C_3H_8	44.0626	3.37	0.04
45			
CH_3NO	45.0215	1.55	0.21
C_2H_7N	45.0579	2.66	0.02
46			
NO_2	45.9929	0.46	0.40
CH_2O_2	46.0054	1.19	0.40
CH_4NO	46.0293	1.57	0.21
CH_6N_2	46.0532	1.94	0.01
C_2H_6O	46.0419	2.30	0.22
47			
CH_5NO	47.0371	1.58	0.21
48			
O_3	47.9847	0.12	0.60
CH_4O_2	48.0211	1.22	0.40
52			
C_4H_4	52.0313	4.39	0.07
53			
C_3H_3N	53.0266	3.67	0.05
54			
$C_2H_2N_2$	54.0218	2.96	0.03
C_3H_2O	54.0106	3.31	0.24
C_4H_6	54.0470	4.42	0.07
55			
C_2HNO	55.0058	2.60	0.22
C_3H_5N	55.0422	3.70	0.05
56			
$C_2H_4N_2$	56.0375	2.99	0.03
C_3H_4O	56.0262	3.35	0.24
C_4H_8	56.0626	4.45	0.08
57			
CH_3N_3	57.0328	2.27	0.02
C_2H_3NO	57.0215	2.63	0.22
C_3H_7N	57.0579	3.74	0.05
58			
CH_2N_2O	58.0167	1.92	0.21
$C_2H_2O_2$	58.0054	2.27	0.42
$C_2H_6N_2$	58.0532	3.02	0.03
C_3H_6O	58.0419	3.38	0.24
C_4H_{10}	58.0783	4.48	0.08

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	Precise Mass	$M+1$	$M+2$
59			
$CHNO_2$	59.0007	1.56	0.41
CH_5N_3	59.0484	2.31	0.02
C_2H_5NO	59.0371	2.66	0.22
C_3H_9N	59.0736	3.77	0.05
60			
CH_4N_2O	60.0324	1.95	0.21
$C_2H_4O_2$	60.0211	2.30	0.04
$C_2H_8N_2$	60.0688	3.05	0.03
C_3H_8O	60.0575	3.41	0.24
61			
CH_3NO_2	61.0164	1.59	0.41
CH_7N_3	61.0641		
C_2H_7NO	61.0528	2.69	0.22
62			
CH_2O_3	62.0003	1.23	0.60
CH_6N_2O	62.0480	1.98	0.21
$C_2H_6O_2$	62.0368	2.34	0.42
63			
CH_5NO_2	63.0320	1.62	0.41
64			
CH_4O_3	64.0160	1.26	0.60
66			
C_5H_6	66.0470	5.50	0.12
67			
C_4H_5N	67.0422	4.78	0.09
68			
$C_3H_4N_2$	68.0375	4.07	0.06
C_4H_4O	68.0262	4.43	0.28
C_5H_8	68.0626	5.53	0.12
69			
$C_2H_3N_3$	69.0328	3.35	0.04
C_3H_3NO	69.0215	3.71	0.25
C_4H_7N	69.0579	4.82	0.09
70			
$C_2H_2N_2O$	70.0167	3.00	0.23
$C_3H_2O_2$	70.0054	3.35	0.44
$C_3H_6N_2$	70.0532	4.10	0.07
C_4H_6O	70.0419	4.46	0.28
C_5H_{10}	70.0783	5.56	0.13
71			
C_2HNO_2	71.0007	2.64	0.42
$C_2H_5N_3$	71.0484	3.39	0.04
C_3H_5NO	71.0371	3.74	0.25
C_4H_9N	71.0736	4.85	0.09

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	Precise Mass	$M+1$	$M+2$
72			
$C_2H_4N_2O$	72.0324	3.03	0.23
$C_3H_4O_2$	72.0211	3.38	0.44
$C_3H_8N_2$	72.0688	4.13	0.07
C_4H_8O	72.0575	4.49	0.28
C_5H_{12}	72.0939	5.60	0.13
73			
$C_2H_3NO_2$	73.0164	2.67	0.42
$C_2H_7N_3$	73.0641	3.42	0.04
C_3H_7NO	73.0528	3.77	0.25
$C_4H_{11}N$	73.0892	4.88	0.10
74			
$C_2H_2O_3$	74.0003	2.31	0.62
$C_2H_6N_2O$	74.0480	3.06	0.23
$C_3H_6O_2$	74.0368	3.42	0.44
$C_3H_{10}N_2$	74.0845	4.17	0.07
$C_4H_{10}O$	74.0732	4.52	0.28
75			
$CHNO_3$	74.9956	1.60	0.61
$C_2H_5NO_2$	75.0320	2.70	0.43
$C_2H_9N_3$	75.0798	3.45	0.05
C_3H_9NO	75.0684	3.81	0.25
76			
$C_2H_4O_3$	76.0160	2.34	0.62
$C_2H_8N_2O$	76.0637	3.09	0.24
$C_3H_8O_2$	76.0524	3.45	0.44
77			
CH_3NO_3	77.0113	1.63	0.61
$C_2H_7NO_2$	77.0477	2.73	0.43
78			
$C_2H_6O_3$	78.0317	2.38	0.62
C_6H_6	78.0470	6.58	0.18
79			
CH_5NO_3	79.0269	1.66	0.61
C_5H_5N	79.0422	5.87	0.14
80			
C_6H_8	80.0626	6.61	0.18
81			
C_5H_7N	81.0579	5.90	0.14
82			
$C_4H_6N_2$	82.0532	4.18	0.11
C_5H_6O	82.0419	5.54	0.32
C_6H_{10}	82.0783	6.64	0.19
83			
$C_3H_5N_3$	83.0484	4.47	0.08
C_4H_5NO	83.0371	4.82	0.29
C_5H_9N	83.0736	5.93	0.15

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	Precise Mass	$M+1$	$M+2$
84			
$C_3H_4N_2O$	84.0324	4.11	0.27
$C_4H_4O_2$	84.0211	4.47	0.48
$C_4H_8N_2$	84.0688	5.21	0.11
C_5H_8O	84.0575	5.57	0.33
C_6H_{12}	84.0939	6.68	0.19
85			
$C_3H_3NO_2$	85.0164	3.75	0.45
$C_3H_7N_3$	85.0641	4.50	0.08
C_4H_7NO	85.0528	4.86	0.29
$C_5H_{11}N$	85.0892	5.96	0.15
86			
$C_3H_2O_3$	86.0003	3.39	0.64
$C_3H_6N_2O$	86.0480	4.14	0.27
$C_4H_6O_2$	86.0368	4.50	0.48
$C_4H_{10}N_2$	86.0845	5.25	0.11
$C_5H_{10}O$	86.0732	5.60	0.33
C_6H_{14}	86.1096	6.71	0.19
87			
C_2HNO_3	86.9956	2.68	0.62
$C_3H_5NO_2$	87.0320	3.78	0.45
$C_3H_9N_3$	87.0798	4.53	0.08
C_4H_9NO	87.0684	4.89	0.30
$C_5H_{13}N$	87.1049	5.99	0.15
88			
$C_3H_4O_3$	88.0160	3.42	0.64
$C_3H_8N_2O$	88.0637	4.17	0.27
$C_4H_8O_2$	88.0524	4.53	0.48
$C_4H_{12}N_2$	88.1001	5.28	0.11
$C_5H_{12}O$	88.0888	5.63	0.33
89			
$C_2H_3NO_3$	89.0113	2.71	0.63
$C_3H_7NO_2$	89.0477	3.81	0.46
$C_3H_{11}N_3$	89.0954	4.56	0.84
$C_4H_{11}NO$	89.0841	4.92	0.30
90			
$C_3H_6O_3$	90.0317	3.46	0.64
$C_3H_{10}N_2O$	90.0794	4.20	0.27
$C_4H_{10}O_2$	90.0681	4.56	0.48
91			
$C_2H_5NO_3$	91.0269	2.74	0.63
$C_2H_9N_3O$	91.0746	3.49	0.25
$C_3H_9NO_2$	91.0634	3.85	0.46
92			
$C_3H_8O_3$	92.0473	3.49	0.64
C_7H_8	92.0626	7.69	0.26
93			
$C_2H_7NO_3$	93.0426	2.77	0.63
C_6H_7N	93.0579	6.98	0.21

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	Precise Mass	$M+1$	$M+2$
94			
$C_5H_6N_2$	94.0532	6.26	0.17
C_6H_6O	94.0419	6.62	0.38
C_7H_{10}	94.0783	7.72	0.26
95			
$C_4H_5N_3$	95.0484	5.55	0.13
C_5H_5NO	95.0371	5.90	0.34
C_6H_9N	95.0736	7.01	0.21
96			
$C_4H_4N_2O$	96.0324	5.19	0.31
$C_5H_4O_2$	96.0211	5.55	0.53
$C_5H_8N_2$	96.0688	6.29	0.17
C_6H_8O	96.0575	6.65	0.39
C_7H_{12}	96.0939	7.76	0.26
97			
$C_4H_3NO_2$	97.0164	4.83	0.49
$C_4H_7N_3$	97.0641	5.58	0.13
C_5H_7NO	97.0528	5.94	0.35
$C_6H_{11}N$	97.0892	7.04	0.21
98			
$C_4H_6N_2O$	98.0480	5.22	0.31
$C_5H_6O_2$	98.0368	5.58	0.53
$C_5H_{10}N_2$	98.0845	6.33	0.17
$C_6H_{10}O$	98.0732	6.68	0.39
C_7H_{14}	98.1096	7.79	0.26
99			
$C_4H_5NO_2$	99.0320	4.86	0.50
$C_4H_9N_3$	99.0798	5.61	0.13
C_5H_9NO	99.0684	5.97	0.35
$C_6H_{13}N$	99.1049	7.07	0.21
100			
$C_4H_8N_2O$	100.0637	5.25	0.31
$C_5H_8O_2$	100.0524	5.61	0.53
$C_5H_{12}N_2$	100.1001	6.36	0.17
$C_6H_{12}O$	100.0888	6.72	0.39
C_7H_{16}	100.1253	7.82	0.26

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

TABLE A_{10}. Nomograma Bragg θ-sinθ

θ	sin θ	D	θ	sin θ	D	θ	sin θ	D
0,0	0,00000	175	3,0	0,05234	174	6,0	0,10453	173
1	00175	174	1	05408	174	1	10626	174
2	00349	175	2	05582	174	2	10800	173
3	00524	174	3	05756	175	3	10973	174
4	00698	175	4	05931	174	4	11147	173
5	00873	174	5	06105	174	5	11320	174
6	01047	175	6	06279	174	6	11494	173
7	01222	174	7	06453	174	7	11667	173
8	01396	175	8	06627	175	8	11840	174
9	01571	174	9	06802	174	9	12014	174
1,0	0,1745	175	4,0	07976	174	7,0	12187	173
1	01920	174	1	07150	174	1	12360	173
2	02094	175	2	07324	174	2	12553	173
3	02269	174	3	07498	174	3	12706	173
4	02443	175	4	07672	174	4	12880	174
5	02618	174	5	07846	175	5	13053	173
6	02792	175	6	08020	174	6	13226	173
7	02967	174	7	08194	174	7	13399	173
8	03141	175	8	08368	174	8	13572	173
9	03316	174	9	08542	174	9	13744	173
2,0	03490	174	5,0	08716	173	8,0	13917	172
1	03664	175	1	09989	174	1	14090	173
2	03839	174	2	09063	174	2	14263	173
3	04013	175	3	09237	174	3	14436	173
4	04188	174	4	09411	174	4	14608	173
5	04362	174	5	09585	173	5	14781	172
6	04536	175	6	09758	174	6	14954	173
7	04711	174	7	09932	174	7	15126	173
8	04885	174	8	10106	174	8	15299	172
9	05059	175	9	10279	173	9	15471	173
3,0	05234	174	6,0	10453	174	9,0	15643	173

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

θ	sin θ	D	θ	sin θ	D	θ	sin θ	D
9,0	0,15643	173	13,0	0,22495	170	17,0	0,29237	167
1	15816	172	1	22665	170	1	29404	167
2	15998	172	2	22835	170	2	29571	166
3	16160	173	3	23005	170	3	29737	167
4	16333	172	4	23175	170	4	29904	167
5	16505	172	5	23345	169	5	10071	166
6	16677	172	6	23514	170	6	30237	166
7	16849	172	7	23684	169	7	30403	167
8	17021	172	8	23853	170	8	30570	166
9	17193	172	9	24023	169	9	30736	166
10,0	17365	172	14,0	24192	170	18,0	30954	166
1	17537	171	1	24362	169	1	31068	165
2	17708	172	2	24531	169	2	31233	166
3	17880	172	3	24700	169	3	31399	166
4	18052	172	4	24869	169	4	31565	165
5	16224	171	5	25038	169	5	31730	166
6	18395	172	6	25207	169	6	31896	165
7	18567	171	7	25376	169	7	32061	166
8	18738	172	8	25545	168	8	32227	165
9	18910	171	9	25713	169	9	32392	165
11,0	19081	171	15,0	25882	168	19,0	32557	165
1	19252	171	1	26050	169	1	32722	165
2	19423	172	2	26219	168	2	32887	164
3	19595	171	3	26387	169	3	33051	165
4	19766	171	4	26556	168	4	33216	165
5	19937	171	5	26724	168	5	33381	164
6	20108	171	6	26892	168	6	33545	165
7	20279	171	7	27060	168	7	33710	164
8	20450	170	8	27228	168	8	33864	164
9	20620	171	9	27396	168	9	34038	164
12,0	20791	171	16,0	27564	167	20,0	34202	164
1	20962	170	1	27751	168	1	34366	164
2	21132	171	2	27899	168	2	34530	164
3	21303	171	3	28067	167	3	34694	163
4	21474	170	4	28234	168	4	34857	164
5	21644	170	5	28402	167	5	35021	163
6	21814	171	6	28569	167	6	35184	163
7	21985	170	7	28736	167	7	35 7	164
8	22155	170	8	28903	167	8	35511	163
9	22325	170	9	29070	167	9	35674	163

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

θ	sin θ	D	θ	sin θ	D	θ	sin θ	D
21,0	0,35837	163	25,0	0,42262	158	29,0	0,48175	153
1	36000	162	1	42420	158	1	48364	152
2	36162	163	2	42578	158	2	48786	152
3	36325	163	3	42736	158	3	48938	152
4	35488	162	4	42894	157	4	49090	152
5	36650	162	5	43051	158	5	49242	152
6	36012	163	6	43209	157	6	49394	152
7	36975	162	7	43366	157	7	49546	151
8	37137	162	8	43523	157	8	49697	152
9	37299	162	9	43680	157	9	49849	151
22,0	37461	161	26,0	43837	157	30,0	50000	151
1	37622	162	1	43994	157	1	50151	151
2	37784	162	2	44151	156	2	50312	151
3	37946	161	3	44307	157	3	50453	150
4	38107	161	4	44464	156	4	50603	151
5	38268	162	5	44620	156	5	50734	150
6	38430	161	6	44776	156	6	50904	150
7	38591	161	7	44932	156	7	51055	150
8	30752	160	8	45088	155	8	51204	150
9	38912	161	9	45243	156	9	51354	150
23,0	39073	161	27,0	45399	155	31,0	51504	149
1	39234	160	1	45554	156	1	51653	150
2	39394	161	2	45710	155	2	51803	149
3	39555	160	3	45865	155	3	51952	149
4	39715	160	4	46020	155	4	52101	149
5	39875	160	5	46175	155	5	52250	149
6	40035	160	6	46330	155	6	52399	148
7	40195	160	7	46484	155	7	52547	149
8	40355	159	8	46639	154	8	52696	148
9	40514	160	9	46793	154	9	52844	148
24,0	40674	159	28,0	46947	154	32,0	52992	148
1	40833	159	1	47101	154	1	53140	148
2	40992	159	2	37255	154	2	53588	147
3	41151	159	3	47409	153	3	53435	148
4	41310	159	4	47562	154	4	53583	147
5	41469	159	5	47716	153	5	53730	147
6	41628	159	6	47869	153	6	53877	147
7	41787	158	7	48022	153	7	54024	147
8	41945	159	8	48175	153	8	54171	146
9	42104	158	9	48328	153	9	54317	147
25,0	42262	158	29,0	48481	153	33,0	54464	146

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

θ	sin θ	D	θ	sin θ	D	θ	sin θ	D
33,0	0,54464	146	37,0	0,60181	41,0	140	0,65606	132
1	54610	146	1	60321	1	139	65738	131
2	54756	146	2	60460	2	139	65869	131
3	43902	146	3	60599	3	139	66000	131
4	55048	146	4	60738	4	138	66131	131
5	45194	145	5	60876	5	139	66262	131
6	55339	145	6	61015	6	138	66393	130
7	55484	146	7	61153	7	138	66523	130
8	55630	145	8	61291	8	138	66653	130
9	55775	144	9	61429	9	137	66783	130
34,0	55919	145	38,0	61566	42,0	138	66913	130
1	56064	145	1	61704	1	137	67043	129
2	56208	145	2	61841	2	137	67172	129
3	56353	144	3	61978	3	137	67301	129
4	56497	144	4	62388	4	136	67430	129
5	56641	143	5	62251	5	137	67559	129
6	56784	144	6	62388	6	136	67688	128
7	56928	143	7	62524	7	136	67816	128
8	57071	144	8	62660	8	136	67944	128
9	57215	143	9	62796	9	136	68072	128
35,0	57358	143	39,0	62932	43,0	136	68200	127
1	57501	142	1	63068	1	135	68327	128
2	57643	143	2	63203	2	135	68355	127
3	57786	142	3	63338	3	135	68562	127
4	57928	142	4	63473	4	135	68709	126
5	58070	142	5	63608	5	134	68835	127
6	58212	142	6	63742	6	135	60962	126
7	58354	142	7	63877	7	134	69088	126
8	58496	141	8	64011	8	134	69214	126
9	58637	141	9	64145	9	134	69340	126
36,0	58779	141	40,0	64279	44,0	133	69466	125
1	58920	141	1	64412	1	134	59591	126
2	59061	140	2	64546	2	133	69591	125
3	59201	141	3	64679	3	133	96942	124
4	59342	140	4	64812	4	133	69966	125
5	59482	140	5	64945	5	132	70091	124
6	59622	141	6	65077	6	133	70215	124
7	59763	139	7	65210	7	132	70339	124
8	59902	140	8	65342	8	132	70463	124
9	60042	139	9	65474	9	132	70587	124

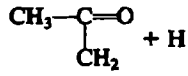
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

θ	sin θ	D	θ	sin θ	D	θ	sin θ	D
45,0	0,70711	123	47,0	0,73135	119	49,0	75471	114
1	70834	123	1	73254	119	1	75585	115
2	70957	123	2	73373	118	2	75700	113
3	71080	123	3	73491	119	3	75813	114
4	71203	122	4	73610	116	4	75927	114
5	71325	122	5	73728	118	5	76041	114
6	71447	122	6	73846	117	6	76154	113
7	71569	122	7	73963	117	7	76267	113
8	71691	122	8	74080	118	8	76380	
9	71813	121	9	74198	116	9	76492	112
46,0	71934	121	48,0	74314	117	50,0	76604	113
1	72055	121	1	74431	117	1	76717	111
2	72176	121	2	74548	116	2	76828	112
3	72297	120	3	74664	116	3	76940	111
4	72417	120	4	74780	116			
5	72537	120	5	74896	115			
6	72657	120	6	75011	116			
7	72777	120	7	75126	115			
8	72897	119	8	75241	115			
9	73016	119	9	75356	115			

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

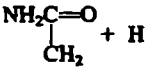
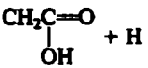
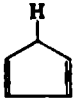
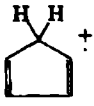
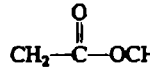
ANEXA 11. Common fragment ions under mass 105[a]

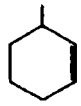
m/e	Ions
14	CH_2
15	CH_3
16	O
17	OH
18	H_2O
	NH_4
19	F
	H_3O
26	C≡N
27	C_2H_3
28	C_2H_4
	CO
	N_2 (air)
	CH=NH
29	C_2H_5
	CHO
30	CH_2NH_2
	NO
31	CH_2OH
	OCH_3
32	O_2 (air)
33	SH
	CH_2F
34	H_2S
35	Cl
36	HCl
39	C_3H_3
40	$CH_2C{\equiv}N$
41	C_3H_5
	$CH_2C{\equiv}N + H$
	C_2H_2NH
42	C_3H_6
43	C_3H_7
	$CH_3C{=}O$
	C_2H_5N

m/e	Ions
44	$CH_2CH{=}O + H$
	CH_3CHNH_2
	CO_2
	$NH_2C{=}O$
	$(CH_3)_2N$
45	CH_3CHOH
	CH_2CH_2OH
	CH_2OCH_3
	$CH_3CH{-}O + H$
46	NO_2
47	CH_2SH
	CH_3S
48	$CH_3S + H$
49	CH_2Cl
51	CHF_2
	C_4H_3
53	C_4H_5
54	$CH_2CH_2C{\equiv}N$
55	C_4H_7
	$CH_2{=}CHC{=}O$
56	C_4H_8
57	C_4H_9
	$C_2H_5C{=}O$
58	
	$C_2H_5CHNH_2$
	$(CH_3)_2NHCH_2$
	$C_2H_5NHCH_2$
	C_2H_2S

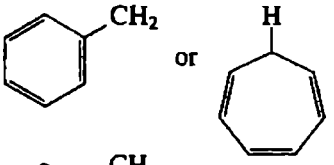
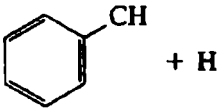
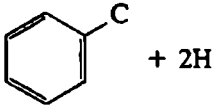
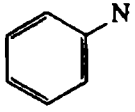
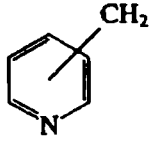
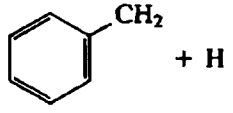
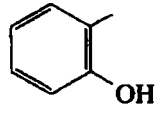
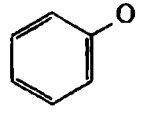
[a] Adapted with permission from Silverstein, R. M., G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.

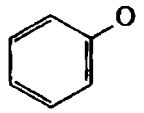
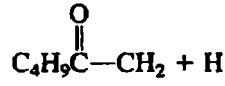
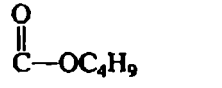
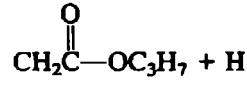
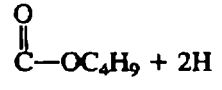
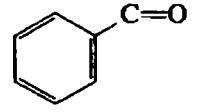
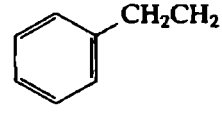
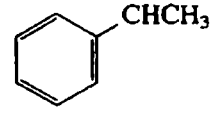
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

m/e	Ions
59	$(CH_3)_2COH$
	$CH_2OC_2H_5$
	
	CH_3OCHCH_3
	CH_3CHCH_2OH
60	
	CH_2ONO
61	
	CH_2CH_2SH
	CH_2SCH_3
65	 (or C_5H_5)
66	 (or C_5H_6)
67	C_5H_7
68	$CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$
69	C_5H_9
	CF_3
	$CH_3CH{=}CHC{=}O$
	$CH_2{=}C(CH_3)C{=}O$
70	C_5H_{10}
71	C_5H_{11}
	$C_3H_7C{=}O$
72	
	$C_3H_7CHNH_2$
	$(CH_3)_2N{=}C{=}O$
	$C_2H_5NHCHCH_3$ and isomers
73	Homologs of 59
74	

m/e	Ions
75	
	$CH_2SC_2H_5$
	$(CH_3)_2CSH$
	$(CH_3O)_2CH$
77	C_6H_5
78	$C_6H_5 + H$
79	$C_6H_5 + 2H$
	Br
80	$CH_3SS + H$
81	C_6H_9
	
82	$CH_2CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$
	CCl_2
	C_6H_{10}
83	C_6H_{11}
	$CHCl_2$
85	C_6H_{13}
	$C_4H_9C{=}O$
	$CClF_2$
86	
	$C_4H_9CHNH_2$ and isomers
87	
	Homologs of 73
88	
89	
90	CH_3CHONO_2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

m/e	Ions
91	
	
	
	$(CH_2)_4Cl$
	
92	
	
93	CH_2Br
	
	C_7H_9
	

m/e	Ions
94	
96	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$
97	C_7H_{13}
99	C_7H_{15}
	$C_6H_{11}O$
100	
	$C_5H_{11}CHNH_2$
101	
102	
103	
	$C_5H_{11}S$
	$CH(OCH_2CH_3)_2$
104	$C_2H_5CHONO_2$
105	
	
	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Alkanes

Good M^+
14-amu fragments

Alkenes

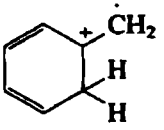
Distinct M^+
Loss of 15, 29, 43, and so on

Cycloalkanes

Strong M^+
Loss of $CH_2{=}CH_2$ M-28
Loss of alkyl

Aromatics

Strong M^+
$C_7H_7^+$ *m/e* = 91, weak *m/e* = 65 ($C_5H_5^+$)



m/e = 92 Transfer of *gamma* hydrogens

Halides

Cl and Br doublets (M^+ and $M + 2$)
m/e = 49 or 51 $CH_2{=}Cl^+$
m/e = 93 or 95 $CH_2{=}Br^+$
M-36 Loss of HCl

m/e = 91 or 93

m/e = 135 or 137

M-79 (M-81) Loss of Br·
M-127 Loss of I·

Alcohols

M^+ weak or absent
Loss of alkyl
$CH_2{=}OH^+$ *m/e* = 31
$RCH{=}OH^+$ *m/e* = 45, 59, 73, . . .
$R_2C{=}OH^+$ *m/e* = 59, 73, 87, . . .
M-18 Loss of H_2O
M-46 Loss of $H_2O + CH_2{=}CH_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Phenols

Strong M^+
Strong M-1 Loss of H·
M-28 Loss of CO

Ethers

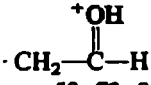
M^+ stronger than alcohols
Loss of alkyl
Loss of OR′ M-31, M-45, M-59, and so on
$CH_2{=}OR'^+$ *m/e* = 45, 59, 73, . . .

Amines

M^+ weak or absent
Nitrogen Rule
m/e = 30 $CH_2{=}NH_2^+$ (base peak)
Loss of alkyl

Aldehydes

Weak M^+
M-29 Loss of HCO
M-43 Loss of $CH_2{=}CHO$
m/e = 44



Transfer of *gamma* hydrogens
or 58, 72, 86, . . .

Aromatic Aldehydes

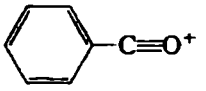
Strong M^+
M-1 Loss of H·
M-29 Loss of H· and CO

Ketones

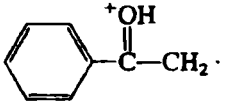
M^+ intense
M-15, M-29, M-43, . . . Loss of alkyl group
m/e = 43 CH_3CO^+
m/e = 58, 72, 86, . . . Transfer of *gamma* hydrogens
m/e = 55 $^+CH_2{-}CH{=}C{=}O$ Base peak for cyclic ketones
m/e = 83

in cyclohexanone
m/e = 42

in cyclohexanone
m/e = 105



in aryl ketones
m/e = 120



Transfer of *gamma* hydrogens

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Carboxylic Acids

M^+ weak but observable
M-17 Loss of OH
M-45 Loss of COOH
m/e = 45 ^+COOH
m/e = 60 $HO-\overset{^+OH}{\overset{\|}{C}}-CH_2\cdot$ Transfer of *gamma* hydrogens

Aromatic Acids

M^+ large
M-17 Loss of OH
M-45 Loss of COOH
M-18 *Ortho* effect

Methyl Esters

M^+ weak but observable
M-31 Loss of OCH_3
m/e = 59 $^+COOCH_3$
m/e = 74 $CH_3O-\overset{^+OH}{\overset{\|}{C}}-CH_2\cdot$ Transfer of *gamma* hydrogens

Higher Esters

M^+ weaker than for $RCOOCH_3$
Same pattern as in methyl esters
M-45, M-59, M-73 Loss of OR
m/e = 73, 87, 101 ^+COOR
m/e = 88, 102, 116 $RO-\overset{^+OH}{\overset{\|}{C}}-CH_2\cdot$ Transfer of *gamma* hydrogens
m/e = 28, 42, 56, 70 *Beta* hydrogens on alkyl group
m/e = 61, 75, 89 $R-\overset{^+OH}{\overset{\|}{C}}-OH$ Long alkyl chain
m/e = 108 Loss of $CH_2=C=O$ Benzyl or acetate ester
m/e = 105 $C\equiv O^+$
m/e = 77 weak $^+$

VERIFICAT
2017

M-32, M-46, M-60 *Ortho* effect—loss of ROH

UNIVERSITARA BUCUREȘTI
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1369/2005
la Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

175.000 lei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973737011-2

Lei 175000
Lei 17,50

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro